



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 29 54 467 C 2

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
B 32 B 27/08

②1 Aktenzeichen: P 29 54 467.0-43  
②2 Anmeldetag: 18. 12. 79  
④3 Offenlegungstag: 3. 7. 80  
④5 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 1. 8. 91

DE 29 54 467 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
18.12.78 JP P154966-78 07.03.79 JP P25642-79

⑦3 Patentinhaber:  
Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:  
Blümbach, P., Dipl.-Ing.; Zwirner, G., Dipl.-Ing.  
Dipl.-Wirtsch.-Ing., 6200 Wiesbaden; Weser, W.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Kramer, R., Dipl.-Ing.;  
Hoffmann, E., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000  
München

⑥2 Teil aus: P 29 50 953.3

⑦2 Erfinder:  
Yoshimura, Isao; Mizukami, Osamu; Hata, Hideo;  
Kaneko, Takeshi; Kageyama, Junichi, Kawasaki,  
Kanagawa, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 26 08 112  
DE-OS 22 23 720  
DE-OS 21 29 358  
DE-OS 20 49 226  
GB 10 70 514

S.Z. 471 175 ref. in Höchmolekularbericht 1970;

⑤4 Kaltverstrecker, stark orientierter mehrlagiger Film und Verfahren zur Herstellung dieses Films

DE 29 54 467 C 2

## Beschreibung

Aus Filmen oder Folien gebildete Verpackungen werden nach zahlreichen Verfahren hergestellt, die von den vorteilhaften Eigenschaften der Filme Gebrauch machen, wie die Beutelschließmethode, die Dreheinschlagmethode, die Wärmeschrumpfungsverpackung, das Kohäsivverpacken unter Verwendung spezieller Filme, beispielsweise des Saran Wrap (Produkt der Asahi-Dow Limited), die Dehnfolienumhüllung, die Hauptverpackungsmethode, die eine innige Haftung zwischen dem Film und seinem Füllgut mittels Wärme und Vakuum vorsieht, und die Vakuumverpackungsmethode, die zur Schaffung von festgezogenen Verpackungen mittels Evakuieren und dergl. bestimmt ist. Diese Methoden erfordern entsprechende Verpackungseigenschaften. Es ist deshalb für jede Verpackungsmethode wichtig, einen Film auszuwählen, dessen Grundmaterial, Zusammensetzung, Form und Eigenschaften die beste Anpassung an die Verpackungsdaten der speziell angewendeten Methode bieten.

Filme dieser Klasse sollten je nach den verschiedenen Anwendungen ein breites Spektrum von Eigenschaften besitzen, die auf eine Auswahl von Faktoren, einschließlich der Art des einzuhüllenden Gegenstandes, der Konservierungsbedingungen des Füllgutes und dergl. abgestellt sind. Wegen der zunehmend höheren Genauigkeit spezieller Eigenschaften hat in neuerer Zeit die Praxis der Anwendung von Verbundfolien bzw. -filmen, die aus mehreren Schichten variierender Eigenschaften gebildet werden, günstige Aufnahme gefunden. Der mehrlagige Film, der durch Herstellen eines im wesentlichen nichtorientierten Films oder orientierten Films, folgendes Schmelzextrudieren eines weiteren Harzes zu einem Film und Laminieren des frisch extrudierten Films an den ersteren Film hergestellt wird, ist ein Beispiel.

Ein Film mit verbesserten Heißsiegeleigenschaften, hergestellt durch Schmelzlaminieren einer nichtorientierten Polypropylenschicht aus dem Gießverfahren ("C.PP" genannt) oder einer orientierten Polypropylenschicht (O.PP) mit einer Schicht eines anderen Harzes, bzw. ein Film, der mit einem Latex oder einer Lösung eines Polymeren des Vinylidenchlorid-Typs beschichtet wird, um Sperrschichteigenschaften zu schaffen ("K-coat film" genannt), sind weitere Beispiele. Die Auswahl dieser und anderer Filmtypen und ihrer verschiedenen Kombinationen erfolgt in Anpassung an die zahlreichen Anwendungen.

Andererseits ist ein koextrudierter Film bekanntgeworden, der hergestellt wird durch Schmelzen mehrerer unterschiedlicher Harze in bestimmten Extrudern und Verbinden mit Hilfe eines Mehrschichtwerkzeugs der entsprechenden extrudierten Harzfolien innerhalb des Werkzeugs, Verschmelzen der verbundenen Harzfolien, Extrudieren der erhaltenen Verbundfolie und Abkühlen zu einem Film bzw. einer Folie.

Die erforderlichen optimalen Extrudier- und Reckbedingungen zur erfolgreichen Verarbeitung dieser mehrlagigen Folien zu hochorientierten Filmen variieren von einem zum anderen der Harze, die in den die Verbundfolien aufbauenden Komponentenschichten verwendet werden. Wegen dieser Variabilität der optimalen Extrudier- und Reckbedingungen leiden die Filme der gegenwärtigen Produktion unter sehr störenden Phänomenen, wie einer nicht übereinstimmenden Wanddicke, Streifenbildung, Durchstoßen, Brechen, Schichtentrennung und Trübung infolge aufgerauhter Grenzflächen, und die von den hergestellten Filmen gezeigten Eigenschaften unterscheiden sich von denjenigen, die an sich für diese Filme angestrebt werden. Die Eliminierung dieser Schwierigkeiten hat sich als eine äußerst schwierige Aufgabe herausgestellt.

Ein Ziel der Erfindung sind für verschiedene Zwecke geeignete Filme, insbesondere Filme, die den Zwecken der Schrumpfverpackung genügen. Filme der Art, wie sie die Erfindung herstellt, werden im folgenden zur Erläuterung der Erfindung insbesondere für die Zwecke der Schrumpfverpackung beschrieben.

Im allgemeinen umfaßt die Schrumpfverpackungsmethode auf dem Prinzip der vollen Nutzung der Wärmeschrumpfungseigenschaft eines Films, der zur Erreichung einer speziell vorgegebenen Orientierung gereckt worden ist, die Schritte des losen Vorverpackens oder Verschließens eines gegebenen Füllgutes, das der Einhüllung unterzogen werden soll, um den Gegenstand mit dem Film zu umschließen, und das folgende Aussetzen des Films einem Wärmemedium, wie einem Strom heißer Luft, Infrarotstrahlung, heißem Wasser und dergl., wodurch der Film schrumpfen kann und in festen Kontakt mit der Gesamtkontur des Gegenstandes kommt. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, daß die erzeugte Verpackung ein gefälliges Aussehen hat und hierdurch zum Handelswert des eingehüllten Gegenstandes beiträgt, den Inhalt hygienisch hält, dem Käufer eine Prüfung der Qualität des Inhalts durch Sehen und Berühren gestattet, den Inhalt fest in einer Stellung hält, gleichob der Gegenstand aus mehreren Stücken oder einem einzigen Stück besteht, und den Inhalt mit weitreichendem Schutz gegen Vibrations- und Schlageinwirkungen versieht. Verglichen mit dem Dehnfolienumhüllungsverfahren, das ausgedehnte Anwendung in Supermärkten findet, besitzt die Schrumpfverpackungsmethode den Vorzug der hohen Geschwindigkeit der Einhüllarbeit. Die Schrumpfverpackungsmethode findet nunmehr allgemeine Aufnahme mit immer stärker werdender Zielrichtung in der industriellen Verpackungstechnik, bei der im allgemeinen Gegenstände anfallen, die zu voluminös und schwer sind, als daß sie allein durch die Dehnfolienumhüllung vorteilhaft gehandhabt werden könnten. Diese Tatsache hat die Aufmerksamkeit der Industrie auf sich gezogen.

Gegenstände, die in ihrer Kontur zu unregelmäßig sind, um durch Dehnfolienumhüllung abgepackt zu werden, und Gegenstände, die nicht die Benutzung von steifen Hilfsbehältnissen erlauben, können vorteilhaft nach dieser Schrumpfverpackungsmethode abgepackt werden. Außerdem hat diese Methode den Vorteil, daß der Gegenstand mit größerer Festigkeit als nach anderen Methoden abgepackt werden kann. Trotz dieser Vorteile leidet dieses Verfahren noch immer unter dem Nachteil, daß der um den Gegenstand gewickelte Film sorgfältig erhitzt werden muß, bis er weitgehend schrumpft.

Der gegenwärtig am häufigsten von der Schrumpfverpackungsmethode verwendete Film ist ein verstreckter Film aus plastischem Polyvinylchloridharz (im folgenden mit "PVC" abgekürzt). Die populäre Anwendung dieses Films wird seiner hervorstechenden Fähigkeit zugeschrieben, einen hohen Grad an Wärmeschrumpfung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur hervorzubringen und eine vorteilhafte Schrumpfverpackung innerhalb

weiter Temperaturgrenzen zu liefern. Andererseits ist dieser Film unzulänglich bezüglich der Heißsiegelungseigenschaft, der Konservierbarkeit (wegen der Neigung zu Verlust an Orientierung durch die Wirkung eines Weichmachers) und Feuchtigkeitsfestigkeit. Er wirft zudem erhebliche Probleme auf, wegen der Beeinträchtigung der Hygiene durch den Weichmacher, der Emission von chlorhaltigem Gas und anderen giftigen Gasen während des Verschmelzens des Films durch den Heizdraht, der Freisetzung korrodierender giftiger Gase während der Verbrennung des Films in Verbrennungsanlagen, der schlechteren Beständigkeit des Films gegenüber kaltem Wetter und folglich der Neigung des Films zur Erstarrung, zum Sprödewerden und zum Bruch.

Infolgedessen hat sich in jüngster Zeit zunehmende Aufmerksamkeit auf die Anwendung eines Films vom Polypropylen-Typ (im folgenden "PP" bezeichnet) für die Schrumpfverpackungsmethode konzentriert. Unglücklicherweise ist der PP-Film in seiner Schrumpfbarkeit schlechter als der PVC-Film. Der verstreckte Film vom PP-Typ ist hervorragend hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften, Feuchtigkeitsfestigkeit, Heißsiegelungsfestigkeit, Wärmebeständigkeit, Filmmodul-Eigenschaften und dergl. und erweist sich daher als äußerst geeignet zur Verwendung als Schrumpfverpackungsfilm.

Er hat gegenüber dem PVC-Film auch den Vorteil, daß die Kosten des Rohmaterials und daß das spezifische Gewicht niedriger liegen als beim PVC-Film. Da PP ein starres kristallines Hochpolymeres ist, das einen hohen Erweichungspunkt hat, schrumpft der PP-Film bei höheren Temperaturen als die herkömmlichen verstreckten Filme und er zeigt eine kleine prozentuale Schrumpfung bei niedrigeren Temperaturen in Nähe von 100°C. Beim Prozeß des Schrumpfverpackens muß daher der PP-Film auf eine höhere Temperatur erhitzt werden. Außerdem unterliegt der Film wegen der scharfen Abhängigkeit der prozentualen Schrumpfung von der Temperatur im Verlaufe des Einhüllens örtlichen ungleichen Erwärmungen und zeigt ungleichmäßige Schrumpfung, die zu Phänomenen wie "Schrumpffalten" und "nichtgeschrumpften Flecken" führt, welche unter dem Gesichtspunkt der praktischen Anwendung des Films außerordentlich stark stören. Wenn der Film weitreichend erhitzt wird, um diese Phänomene auszuschalten, kommt es unvermeidlich zu dem ernsthaften Nachteil, daß der einzuhüllende Gegenstand übermäßigem Erhitzen ausgesetzt ist und der Film selbst an Transparenz verliert und in dem versiegelten Teil oder um Luftlöcher herum Bruchbildung erleidet. Der PP-Film liegt vorwiegend in dünnen Stärken (z. B. 15–25 µm) vor. Wenn die Stärke erhöht wird, wird der Film steifer und neigt zu Bruchbildung; folglich ist er nicht länger für Verpackungszwecke geeignet.

Der herkömmliche Polyäthylen-Film kann in nichtmodifizierter Form nicht durch Verstrecken mit der genügenden molekularen Orientierung ausgestattet werden. Der verstreckte Film zeigt daher eine geringe prozentuale Wärmeschrumpfung (insbesondere Wärmeschrumpfschwindigkeit), hat hohe Schrumpftemperaturen, eine schlechtere Festigkeit und schlechtere optische Eigenschaften und eine unzureichende Bindekraft auf den eingehüllten Gegenständen. Daher werden die Filme, die nach den Standards gewöhnlicher Verpackungsfilme mit einer ziemlich großen Stärke hergestellt werden, für begrenzte spezielle Anwendungen vorgesehen.

Der Film vom gewöhnlichen Polyäthylen-Typ, dessen Moleküle mittels einer energiereichen Strahlung sorgfältig vernetzt sind und der weitgehend bei einer den Schmelzpunkt des Polymeren überschreitenden Temperatur verstreckt worden ist, zeichnet sich durch gute Verarbeitbarkeit aus; erlaubt ohne weiteres die Fixierung einer molekularen Orientierung durch Verstrecken in einem weiten Temperaturbereich, zeigt eine hohe prozentuale Wärmeschrumpfung und Wärmeschrumpfschwindigkeit und besitzt, verglichen mit dem gewöhnlichen Polyäthylenfilm, verschiedene vorteilhafte Eigenschaften, wie optische Eigenschaften, einschließlich Transparenz und spiegelartigen Glanz, Wärmebeständigkeit und dergl. Der Film schrumpft jedoch bei höheren Temperaturen und gestattet keine einfache Heißsiegelung. Wenn der Film dem Schrumpfverpacken unterzogen wird, wird er deshalb in seiner Festigkeit, Heißsiegelungseigenschaft und Reißfestigkeit abgebaut und folglich gegenüber dem Reißen empfindlich.

Außerdem leidet der Film unter Problemen wie der großen Schwierigkeit, mit der der Film unter Verwendung eines elektrischen Heizdrahtes geschnitten und gesiegelt wird, der Beeinträchtigung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere optischen Eigenschaften des Films als Folge der Wärmeschrumpfungsbildung, dem Abbau von Filmfestigkeit, der Bruchgefahr um die Luftlöcher herum im Film während des Schrumpfverpackens und der schnellen Bildung von Schrumpffalten im Film. Der Film leidet demgemäß unter geringer Abpackgeschwindigkeit und schlechterer Verpackungsausrüstung.

Wie oben betont, wird für den Film als eine kritische Eigenschaft zur erfolgreichen Schrumpfverpackung die Fähigkeit gefordert, eine zufriedenstellende Einhüllung bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen. Diese Eigenschaft ist besonders wichtig, wenn der Film zur Verpackung frischer Nahrungsmittel verwendet wird.

Die Herstellung eines verstreckten PP-Films erfolgt nach einem Verfahren, das die Schritte des Schmelzextrudierens des polymeren Harzes durch ein Extruderwerkzeug, des Abschreckens der extrudierten Schlauchfolie, des erneuten Erhitzens der abgekühlten Schlauchfolie auf eine hohe Temperatur im Bereich von 150° bis 160°C und des Eindrückens von Luft in den Innenraum der Schlauchfolie umfaßt. Im Falle eines verstreckten Films aus Polyäthylen niedriger Dichte wird eine analog extrudierte Schlauchfolie des polymeren Harzes biaxial gereckt, um eine Fixierung eines hohen Grades an molekularer Orientierung in dem Film zu erreichen. Im Verlaufe des Reckens berstet jedoch die Folie, wodurch die Herstellung des Films vom technischen Standpunkt aus kaum praktikabel ist.

Wegen der Schwierigkeiten ist deshalb allgemein ein direktes Durchblasverfahren angewandt worden, welches die Schritte des Extrudierens des polymeren Harzes bei einer Temperatur im Bereich von beispielsweise 180° bis 220°C und nachfolgenden gleichzeitigen Kühlens und Durchblasens der extrudierten Folie mittels einer geeigneten Form von Luft auf eine vorgeschriebene Größe umfaßt.

Dieses Aufblasverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß es den Film billig und sehr einfach herstellt. Das bei diesem Verfahren durchgeführte Recken verursacht jedoch Störungen und Kristallisation der Polymermoleküle, es beeinträchtigt die optischen Filmeigenschaften und vermag nicht die molekulare Orientierung wie gewünscht zu fixieren. Der Film hat deshalb eine geringe prozentuale Wärmeschrumpfung und geringe Wärmeschrumpf-

spannung und schrumpft bei ziemlich hohen Temperaturen jenseits jeden Standards. Daher findet der Film, der in großer Dicke hergestellt wird, nur für begrenzte spezielle Anwendungen Gebrauch. Im Hinblick auf die Vermeidung der Störung von Molekülen und die Erzielung der gewünschten Fixierung einer durchgreifenden molekularen Orientierung sind verschiedene Verfahren entwickelt worden, von denen eines die Schritte der Formgebung des Polyäthylens niedriger Dichte, des folgenden Exponierens des ausgeformten Polymeren mit einer energiereichen Strahlung unter geeigneten Bedingungen, um hierdurch eine teilweise Vernetzung der Moleküle hervorzurufen, und der folgenden erneuten Erwärmung des geformten Polymeren und des Reckens bei der erhöhten Temperatur umfaßt. Der nach dem herkömmlichen Verfahren erhaltene Film ist dennoch nicht frei von den erwähnten Nachteilen.

Es sind viele Methoden zur Herstellung eines Films durch Aufblasen einer mehrlagigen Folie vorgeschlagen worden, die Schichten unterschiedlicher Polyolefine oder Schichten aus sowohl Polyolefinen als auch anderen Polymerisaten enthält. Zum Beispiel beschreibt die US-PS 36 82 767 einen Film, der eine verbesserte Schmelzenfestigkeit und Heißsiegelungseigenschaft besitzt und verbesserte Aufbau- und Füll-Eigenschaften bei der Abpackung eines flüssigen Füllgutes zeigt und hergestellt wird durch Mischen eines Mischpolymerisats aus Äthylen und einem olefinisch ungesättigten Monomeren, wie zum Beispiel eines Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats (nachfolgend "EVA" genannt) mit einem linearen Mischpolymerisat aus Äthylen einer Dichte von 0,93 bis 0,96 g/cm<sup>3</sup> und einem  $\alpha$ -Olefin, wie z. B. einem modifizierten Polyäthylen hoher Dichte (im folgenden mit "HDPE" abgekürzt), und Extrudieren des erhaltenen Gemisches zu einer Flach- oder Schlauchfolie. Die GB-PS 9 98 299 lehrt einen bedruckbaren Polyäthylenfilm, der durch Mischen von Polyäthylen, wie Polyäthylen niedriger Dichte (im folgenden "LDPE" bezeichnet), oder HDPE mit EVA, Unterziehen des erhaltenen Gemisches einer Vernetzungsbehandlung und Verstrecken des Gemisches zu einem Film hergestellt wird. Die GB-PS 10 35 887 beschreibt einen Film mit ausgezeichneter Tieftemperatur-Festigkeit und anderen Eigenschaften, der hergestellt wird durch Mischen von LDPE mit einem linearen Polyäthylen mittlerer Dichte, das mit einer kleinen Menge Buten modifiziert ist, und Verstrecken des Gemisches.

Von den bisher zur Filmherstellung vorgeschlagenen Verfahren sieht die oben genannte GB-PS 9 98 299 ein Verfahren vor, welches die Vernetzung von Molekülen in der erwähnten Masse bewirkt durch Unterwerfen der Masse einer Behandlung mit einem Peroxid oder energiereicher Strahlung, die Folie auf eine Temperatur um oder höher als den Schmelzpunkt von Polyäthylen erhitzt und die bei dieser Temperatur gehaltene Folie reckt; die GB-PS 9 92 897 beschreibt ein Verfahren, bei welchem Moleküle im EVA durch Behandlung mit einer energiereichen Strahlung vernetzt werden, die Folie auf eine erhöhte Temperatur erhitzt (vorzugsweise z. B. 100° bis 120°C) und bei dieser erhöhten Temperatur gereckt wird. Die unter Anwendung dieser Verfahren und Massen erhaltenen Filme besitzen jedoch nicht diese hervorragenden optischen Eigenschaften, Festigkeitseigenschaften und Tieftemperatur-Schrumpfungseigenschaften wie jene, die mit dem oben beschriebenen PVC-Film erhalten werden; sie sind auch hinsichtlich der Filmbildungseigenschaften und anderer ähnlicher Eigenschaften schlechter.

Die DE-OS 26 08 112 befaßt sich mit einem Verfahren zur Herstellung eines laminierten Kunststoffzeugnisses durch Schmelzlaminiierung einer modifizierten Polyolefinmasse und einem Polyester, einem Polyamid oder einem hydrolysiertem Äthylen-Vinylacetat-Copolymeren. Hierzu wird zunächst eine geringe Menge einer ungesättigten Carbonsäure oder eines Anhydrids davon in Gegenwart eines Peroxids auf ein Polyolefin gëpfropft. Das auf diese Weise hergestellte modifizierte Polyolefin-Copolymer und einem Polyolefin wird mit einer Kautschukkomponente vermischt. Dieses Gemisch wird dann schichtförmig auf eine Polyesterschicht, Polyamidschicht oder dergl. aufgebracht, wobei, wie vorstehend erwähnt, die Schichthaftung verbessert werden soll. Demgegenüber liegt das Hauptaugenmerk der vorliegenden Erfindung nicht in einer Verbesserung der Haftfähigkeit der Schichten, sondern vielmehr darin, die einzelnen Schichten so aufeinander abzustellen, daß sie sich für die Kaltver Streckung eignen und ein hohes Maß an Orientierung aufweisen. Diesbezüglich gibt die vorstehend genannte DE-OS keinerlei Hinweis.

Die Erfindung bezweckt eine Besserung der verschiedenen Nachteile, unter denen die obengenannten herkömmlichen Filme und Verfahren leiden. Die Erfindung hat zur Schaffung eines kaltver Streckten hochorientierten mehrlagigen Films und eines Verfahrens zur Herstellung dieses Films geführt, der aufgrund einer synergetischen Kombination der Kaltver Streckbarkeit eines speziellen Harzes und der hohen Kaltorientierung, die in den Hauptkomponentenschichten des Films bewirkt wird, durch verbesserte Festigkeitseigenschaften, insbesondere Schlagzähigkeit, Heißsiegeleigenschaften, optische Eigenschaften, Oberflächeneigenschaften und andere spezielle Funktionen ohne Verschlechterung der übrigen Eigenschaften ausgezeichnet ist. Dieser Film kombiniert in sich eine spezielle Funktion der Eigenschaften, die die herkömmlichen Filme des Polyolefin-Typs, des weichgemachten PVC-Typs und des PP-Typs und die herkömmlichen Mehrschichtfolien nicht aufweisen. Das Verfahren, nach dem dieser ausgezeichnete Film der Erfindung hergestellt wird, fußt auf der Synergie der speziellen Zusammensetzung von Rohmaterialien und dem Schichtaufbau der Komponentenschichten des Films und zeichnet sich hinsichtlich der Durchführung der Filmreckbarkeit aus.

Der Gegenstand der Erfindung ist in den Patentansprüchen definiert.

Der erfindungsgemäß hergestellte Film zeichnet sich durch Manifestierung eines hohen Orientierungsgrades durch Verstreckung aus, wie er bis heute nie erreicht worden ist, sowie durch weitere hervorragende Eigenschaften, was der synergetischen Kombination der Zusammensetzung der speziellen Polymeren und dem Schichtaufbau aus Komponentenschichten und anderen Schichten unterschiedlicher Harze zuzuschreiben ist.

Der Film mit hohem Orientierungsgrad, der gleichmäßig jeder der Komponentenschichten des Films erteilt wird, und mit besonders hervorragender Festigkeit, Transparenz und verschiedenen anderen Eigenschaften kann reproduzierbar unter Bedingungen wie niedriger Temperatur erhalten werden, womit von den individuellen Reckbedingungen, die für die entsprechenden speziellen Polymeren und anderen Harze, die die mehrlagige

Rohfolie (Rohfilm) aufbauen, abgewichen wird, d. h. er wird unter Bedingungen erhalten, die keine wirksame Reckung der entsprechenden speziellen Polymeren und anderen Harze bewirken könnten. Der Film der Erfindung besitzt Eigenschaften, die ihn zur vorteilhaften Anwendung für verschiedene Formen der Verpackung außerordentlich geeignet machen, insbesondere für das Schrumpfverpacken, wenngleich diese Eignung nicht hierauf beschränkt ist. Der Film kann mit besonders hervorragenden optischen Eigenschaften, Festigkeits- und Heißsiegeleigenschaften, Tieftemperaturschrumpfungseigenschaften und mit hoher Schrumpfansprechbarkeit (Geschwindigkeit) hergestellt werden.

Fig. 1 zeigt im Diagramm die Beziehung zwischen der prozentualen Schrumpfung des Films und der Wärmebehandlungstemperatur.

Fig. 2 zeigt im Diagramm die Beziehung zwischen der Schrumpfspannung des Films und der Wärmebehandlungstemperatur.

In den Fig. 1 und 2 entspricht Kurve 1 dem erfindungsgemäßen Film gemäß Versuch Nr. 1, Kurve 2 dem erfindungsgemäßen Film gemäß Versuch Nr. 7, Kurve 4 einem weichgemachten PVC-Schrumpffilm von 17  $\mu\text{m}$  Stärke der Vergleichsprobe (a), Kurve 5 einem PP-Schrumpffilm von 16  $\mu\text{m}$  Stärke der Vergleichsprobe (b), Kurve 6 einem handelsgängigen unvernetzten LDPE-Schrumpffilm von 50  $\mu\text{m}$  Stärke und Kurve 7 einem vernetzten Polyäthylenschrumpffilm von 17  $\mu\text{m}$  Stärke.

Zur Verbesserung der verschiedenen Eigenschaften von kristallinem Polypropylen (hier mit "IPP" bezeichnet), insbesondere der Wärmebeständigkeit, Tieftemperaturfestigkeit und Schlagzähigkeit, haben die JP-PS 70 88/1960, JP-PS 15 042/1961, JP-OS 78 977/1977 etc. Verfahren zur Formulierung von Massen unter Verwendung von IPP als Hauptkomponente und zusätzlicher Inkorporierung von Äthylen-Propylen-Mischpolymerisat-kautschuk (im folgenden mit "EPR" bezeichnet) als minderer Komponente. In den nach diesen Verfahren erhaltenen Massen haben jedoch, da die Verträglichkeit von IPP und EPR nicht notwendigerweise groß ist, die in Form eines dünnen Filmes ausgeformten Massen grobe Oberflächen; sie zeigen sehr schlechte optische Eigenschaften und bieten nur unzureichende Festigkeit. Zur Behebung dieses Nachteils, wenngleich auch nur in bescheidenem Maße, sind Verfahren zur Formulierung von Masse vorgeschlagen worden, die außerdem amorphes ataktisches Polypropylen als zusätzliche Komponente inkorporieren, siehe JP-OS 1 12 946/1974, JP-OS 96 638/1973 etc. Die US-PS 38 32 270 beschreibt ein Verfahren, wonach eine Schicht aus vernetztem Polyäthylen mit einer Schicht aus einer IPP als Hauptkomponente verwendenden Zusammensetzung, die ein Gemisch aus einem ataktischen PP und Polybuten-1 (im folgenden mit "PB-1" bezeichnet) als minderer Komponente inkorporiert enthält, beschichtet und die Verbundfolie bei 100°C verstreckt wird. Für dieses Verfahren wird eine Verbesserung der Reißfestigkeit des hergestellten Films geltend gemacht. Alle diese Verfahren sehen gleichermaßen die Erzielung der gewünschten Verbesserungen durch Inkorporieren von Zusätzen vor, die vorwiegend PP enthalten. Die nach diesen Verfahren erhaltenen Zusammensetzungen sind, wenn sie zu einem dünnen Film ausgeformt werden, noch immer mit Schwierigkeiten belastet hinsichtlich der Dispergierbarkeit der Zusatzkomponenten in der Hauptkomponente, der Filmfestigkeit, der Wärmebeständigkeit, der Siegeleigenschaften und dergl.

Die Zusammensetzung aus den speziellen Polymerblends [1], [2] und [3], die erfindungsgemäß verwendet wird, bringt nicht nur eine synergetische Verbesserung der Heißsiegeleigenschaften, verschiedener Festigkeitseigenschaften, der Flexibilität, der Transparenz, einer mäßigen Steifheit des Films (guter Elastizitätsmodul), der Wärmebeständigkeit, Kältefestigkeit und des Haftvermögens an Schichten aus anderen Harzen hervor, sondern ermöglicht darüber hinaus auch eine freie Einstellung der Filmtextur innerhalb weiter Grenzen von ziemlicher Weichheit bis zu hoher Steifheit. Es ist außerdem möglich, daß Schichten aus anderen Harzen, die bei alleiniger Verwendung unter den durch die Erfindung vorgesehenen Bedingungen niemals gereckt werden können, einer erfolgreichen Verstreckung unterliegen, wenn sie in Verbindung mit den speziellen Komponentenschichten des erfindungsgemäßen Films gehandhabt werden; hier verdeutlicht sich die Wirkung einer augenfälligen Verbesserung der Verarbeitbarkeit solcher Harzschichten in synergistischem Maßstab und der Schaffung voll ausbalancierter Eigenschaften für den hergestellten Film.

Nach einer weiteren Ausbildung der Erfindung wird der mehrlagige Film hergestellt, indem eine mehrlagige Rohfolie oder ein mehrlagiger Rohfilm gebildet wird, die eine Schicht aufweisen, die das Polymere (D) des speziellen Polymeren [4] (z. B. kristallines Polybuten-1) enthält, und die Folie unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen kaltverstreckt wird. Dieser Film zeichnet sich durch einen bisher unerreichbar hohen Orientierungsgrad und weitere ausgezeichnete Eigenschaften aus, die dem Synergismus aus dem Beitrag des genannten Polybutens und demjenigen der Schichten aus anderen Harzen zuzuschreiben sind.

Erfindungsgemäß kann unter Bedingungen, wie zum Beispiel den Tieftemperaturbedingungen, die von den geeigneten individuellen Bedingungen für das erwähnte Polybuten-1 und für die anderen speziellen Polymeren, die die mehrlagige Rohfolie oder den mehrlagigen Rohfilm aufbauen, abweichen, d. h. von den Bedingungen, unter welchen die entsprechenden speziellen Polymeren und anderen Harze niemals wirksam verstreckt werden können, ein Film hergestellt werden, der einen hohen Orientierungsgrad hat, der gleichmäßig jeder der Komponentenschichten des Films erteilt wird, und sich insbesondere hinsichtlich Festigkeit, Transparenz und anderer Eigenschaften hervorragend auszeichnet. Dieser Film verfügt über Eigenschaften, die von jenen gänzlich verschieden sind, die ein nur aus einer Polybuten-1-Schicht hergestellter Film zeigt. Wenn die nur aus einer Polybuten-1-Schicht gebildete Folie verstreckt wird, erleidet der erzeugte Film Trübungsbildung und er zeigt folglich schlechte optische Eigenschaften. Dieser Film ist bezüglich der Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, prozentualen Wärmeschrumpfung und Wärmeschrumpfschwindigkeit sowie der Siegeleigenschaften erheblich schlechter. Demgegenüber besitzt überraschenderweise ein Film der Erfindung Eigenschaften, die ihn für die Zwecke der verschiedenen Verpackungsformen, insbesondere — wenn auch keineswegs hierauf beschränkt — für das Schrumpfverpacken außerordentlich geeignet machen.

Im besonderen ist dieser Film von ausgezeichneter Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, Siegelfestigkeit, und er hat



ausgezeichnete optische und Schrumpfeigenschaften.

Gemäß einer weiteren Ausbildung der Erfindung wird ein Film mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten, wenn man eine mehrlagige Folie herstellt, die eine aus dem Polymeren (E) des speziellen Polymeren [5] gebildete Schicht enthält, welches Polymere ein ionisch vernetztes Harz ist, und diese Folie unter speziellen Bedingungen verstreckt.

Das Polymere (A) der speziellen Polymerblende [1] und [2] ist ein Polymerisat von verhältnismäßig geringer Kristallinität (sie fällt in den Bereich von 60 bis 10%, bestimmt durch Röntgenbeugung) und hat eine mittlere Konsistenz zwischen den Steifigkeits- und Weichheitsgraden. Es wird ausgewählt aus der Gruppe der Mischpolymerisate des Äthylens mit Vinylester-Monomeren, aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren und Alkylesterderivaten dieser Carbonsäuren und des LDPE. Besonders geeignete Beispiele für das spezielle Polymere (A) sind EVA, Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisat (EEA), Äthylenmethylethacrylat-Mischpolymerisat (EMMA), Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat (EAA), Äthylen-Methacrylsäure-Mischpolymerisat (EMA) und ionisch vernetzte Harze, die ein Mischpolymerisat von Äthylen und aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren darstellen, wobei die Carboxylgruppen dieser Mischpolymerisate mindestens teilweise mit Metall ionisch gebunden sind, und die durch mindestens teilweise Verseifung eines aliphatischen ungesättigten Alkylcarboxylats und folgende mindestens teilweise ionische Bindung des Verseifungsproduktes mit Metall hergestellt werden.

Die kombinierte Menge der Monomerkomponenten mit Ausnahme des Äthylens von einem solchen Mischpolymerisat liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 13 Mol-%, noch bevorzugter im Bereich von 2 bis 12 Mol-%. Wenn diese Menge 1 Mol-% erreicht und überschreitet, zeichnet sich der hergestellte Film durch besondere Siegeleigenschaften, Flexibilität, verschiedene Festigkeitseigenschaften und dergl. aus.

Wenn die Menge jedoch über 13 Mol-% hinausgeht, kann der Film in der Extrudierbarkeit, der Verträglichkeit mit anderen Komponenten, der Reckbarkeit und dergl. schlechter werden. Wenn dieses spezielle Polymerisat in Form eines Films extrudiert wird, insbesondere in der Außenschicht, zeigt es schlechtere optische Eigenschaften, geringere Festigkeit und schlechte Wärmebeständigkeit mit dem Ergebnis, daß die gegenüberliegenden Flächen benachbarter Schichten im Film zum Phänomen des gegenseitigen Blockens neigen, das sogar bis zu einem Grade führen kann, der die Handhabung des Films erschwert. Der Schmelzindex MI, bestimmt nach ASTM D-1238 (190°C) des speziellen Polymeren fällt allgemein in den Bereich von 0,2 bis 10, vorzugsweise von 0,3 bis 5. Wenn der MI unter 0,2 liegt, sind die Verträglichkeit der Komponenten der Masse und die Extrudierbarkeit des erhaltenen Blends solcher Komponenten nicht mehr zufriedenstellend. Wenn der MI über 10 hinausgeht, vermag manchmal das Blend als Grundmaterial nicht mehr genügende Festigkeit zu liefern. Beim Recken der Folie zeigen die im Prozeß des Aufblasens gebildeten Bläschen eine Neigung zu Bruchbildung. Diese nachteiligen Erscheinungen werden gleichfalls festgestellt, wenn die Folie eine Nachbehandlung zur Vernetzung erfährt. Von den verschiedenen Mischpolymerisaten, die als Polymeres (A) in der Masse der Erfindung geeignet sind, erweisen sich die EVA-Typen als besonders zweckmäßige Polymerisate. Die LDPE-Typen sind zuweilen dann zweckmäßig, wenn die Menge des Polymeren (B) erhöht oder das Polymere einer Behandlung zur Vernetzung unterworfen werden soll.

Das weiche Mischpolymerisat-Elastomere als Polymeres (B) der speziellen Polymerblends [1], [2] und [3] wird aus der Gruppe der Elastomeren mit einem Vicat-Erweichungspunkt ("VSP" abgekürzt) nicht über 60°C, vorzugsweise nicht über 50°C und besonders bevorzugt nicht über 40°C, ausgewählt, wie zum Beispiel den Mischpolymerisat-Elastomeren des Äthylens mit einem  $\alpha$ -Olefin, Butylkautschuk und den blockmischpolymerisierten thermoplastischen Elastomeren auf Basis Styrol-konjugiertes Dien. Von diesen möglichen Elastomeren ist das Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat besonders bevorzugt. Es ist ein weiches Mischpolymerisat, das aus Äthylen mit mindestens einem  $\alpha$ -Olefin aus der Gruppe der  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen gebildet wird. Wahlweise können diese beiden Monomeren zusätzlich mit einer kleinen Menge eines Kohlenwasserstoffs mischpolymerisiert sein, der die Struktur eines Polyens besitzt, wie zum Beispiel Dicyclopentadien, 1,4-Hexadien oder Äthylidenbornorbornen. Einzelbeispiele für zweckmäßige  $\alpha$ -Olefine umfassen Propylen, Buten-1, Hexen-1, Hepten-1, 4-Methyl-1-penten und Octen-1. Von diesen  $\alpha$ -Olefinen sind insbesondere Propylen und Buten-1 erwünscht. Der Äthylengehalt des Mischpolymerisats liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 90 Mol-%, bevorzugter im Bereich von 40 bis 90 Mol-% und besonders bevorzugt bei 65 bis 89 Mol-%. Der besonders vorzuziehende Bereich des Äthylengehalts liegt bei 70 bis 88 Mol-%.

Das Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat ist so beschaffen, daß die Dichte nicht über 0,91 g/cm<sup>3</sup> hinausgeht. Der VSP (bestimmt nach ASTM D-1525 mit 1 kg Belastung) des Polymeren (B) ist nicht größer als 60°C, vorzugsweise nicht höher als 50°C und besonders bevorzugt nicht höher als 40°C. Im allgemeinen bewegt sich die Kristallinität des Polymeren in den kautschukartigen Zonenbereichen von praktisch amorph bis zu einer niedrigen Teilkristallinität der Größenordnung von nicht mehr als 30%, bestimmt nach der Röntgenstrahlmethode. Das Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat-Elastomere ist besonders zweckmäßig ein Mischpolymerisat des Äthylens mit Propylen oder Buten-1. Dieses Mischpolymerisat kann wahlweise eine kleine Menge einer Verbindung enthalten, die die Struktur eines Diens besitzt und als weiteres mischpolymerisierbares Monomer fungiert. Zum Beispiel ist diese Verbindung ein thermoplastisches Elastomeres, das einen MI im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 6, aufweist und ein statistisches Mischpolymerisat ist, das durch Polymerisation unter Verwendung eines aus einer Vanadiumverbindung und einer organischen Aluminiumverbindung bestehenden Katalysators hergestellt wird. Dieses Elastomere sollte zweckmäßigerweise keine Blockformen aufweisen, wie sie im allgemeinen die gewöhnlichen nichtvulkanisierten Kautschuke besitzen, und nicht dem Phänomen des Kaltfließens unterliegen, in Form von Pellets vorliegen und eine genügend weite Thermoplastizität haben, um bereits allein zu einem Film extrudiert werden zu können. Ein typisches Handelsprodukt, daß diesen Anforderungen genügt, ist das "Tafmer" (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).

Das Polymere (C) der speziellen Polymerblends [1] und [3] ist mindestens ein Vertreter aus der durch IPP, HDPE und hochpolymerisiertem kristallinem PB-1 gebildeten Gruppe. Dieses Polymere (C) hat eine Verhältnis-

mäßig hohe Steifigkeit und zweckmäßigerweise einen VSP nicht unter 100°C. IPP ist eine Form des kristallinen PP mit hoher Isotaktizität, das auf dem Markt zur Verfügung steht. Es ist erwünscht, daß es ein Homopolymerisat des Propylens oder ein Mischpolymerisat des Propylens mit nicht mehr als 7 Mol-% Äthylen, 1-Buten oder einigen anderen  $\alpha$ -Olefinen ist. Es kann ein Gemisch dieser Comonomeren sein.

HDPE ist eine Polyäthylen-Form, die nach dem Mittel- oder Niederdruckverfahren hergestellt wird und eine Dichte nicht geringer als 0,935 g/cm<sup>3</sup> besitzt und gewöhnlich auf dem Markt erhältlich ist. Es sollte zweckmäßigerweise einen MI im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,2 bis 7, aufweisen. Es kann ein Mischpolymerisat des Äthylens sein, wobei der Äthylengehalt zweckmäßigerweise über 93 Mol-%, vorzugsweise über 95 Mol-%, hinausgeht. Wenn der MI kleiner als 0,1 ist, führt das Polymere zuweilen zu Problemen hinsichtlich der Verträglichkeit und der optischen Eigenschaften im Falle der Formgebung. Wenn der MI 10 überschreitet, bietet das Polymere als Grundmaterial nicht die genügende Festigkeit und zeigt schlechtere Filmbildungseigenschaften. Von der Gruppe der Polymeren (C) wird die Verwendung von vorwiegend IPP bevorzugt. Ein Gemisch aus Polypropylen mit HDPE kann ebenfalls vorteilhaft eingesetzt werden. Ein starres Polymeres, das einen geeigneten Grad an Verträglichkeit und Dispergierbarkeit aufweist und deshalb den Zwecken der Erfindung genügt, kann verwendet werden. Wenn HDPE als Polymeres (C) eingesetzt wird, wird es vorzugsweise vernetzt, bevor man es verstreckt.

Das Polymere (D) des speziellen Polymeren [4] ist kristallines PB-1, ein hoch-isotaktisches, ultrahochmolekulares Polymerisat, das durch Polymerisieren von Buten-1 als Hauptmonomeres erhalten wird. Es kann ein Mischpolymerisat umfassen, das durch Mischpolymerisieren von Buten-1 mit einem anderen olefinischen Monomeren in der Weise erhalten wird, daß das Hauptmonomere, Buten-1, seine intakte Kristallinität behält. In diesem Mischpolymerisat sollte der Gehalt an Buten-1 zweckmäßigerweise über 85 Mol-%, vorzugsweise über 90 Mol-%, hinausgehen und der MI zweckmäßigerweise in den Bereich von 0,2 bis 20, vorzugsweise von 0,2 bis 6 fallen. Das PB-1 dieses Typs unterscheidet sich von den Polybutenen, die als Polymerisate von Polyisobutylen hergestellt und als flüssige oder wachsartige Additive von niedrigen Polymerisationsgraden verwendet werden. Wenn PB-1 als Polymeres (C) verwendet wird, ist der PB-1-Gehalt im Polymerblend, das die Schicht des kaltverstreckbaren Harzes bildet, zweckmäßigerweise nicht höher als 50 Gew.-%.

Das Polymere (E) des speziellen Polymeren [5] ist ein ionisch vernetztes Harz und ein Mischpolymerisat des Äthylens und aliphatischer ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Carboxylgruppen dieses Mischpolymerisats mindestens teilweise oder gänzlich mit Metall ionisiert sind; dieses ionisch vernetzte Harz wird erhalten durch mindestens partielle oder vollständige Verseifung eines aliphatischen ungesättigten Alkylcarboxylats und folgende mindestens teilweise ionische Bindung des Verseifungsproduktes mit Metall (Metallionen). Diese Metallkomponente wird zum Beispiel durch Na<sup>+</sup>, Zn<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> etc. gestellt, wobei die Genannten bevorzugt sind. Es gibt Fälle, wo das spezielle Polymere seine Esterbindung behalten sollte, was von den Zwecken abhängt, für die das Polymere vorgesehen ist.

Die Schicht aus kaltverstreckbarem Harz im Film der Erfindung ist im wesentlichen aus den oben genannten speziellen Polymeren zusammengesetzt. Diese speziellen Polymeren [1], [2], [3], [4] und [5] können gemischt mit anderen geeigneten Polymeren innerhalb der Grenzen verwendet werden, in denen sie ihre Eigenschaften unbeeinträchtigt entfalten können. Der Gehalt der speziellen Polymeren in der Schicht aus kaltverstreckbarem Harz sollte in jedem Falle über 50 Gew.-% hinausgehen.

Von den Polymeren (A), (B) und (C) sind daher die zulässigen Kombinationen [1] (B)+(A)+(C), [2] (B)+(A) und [3] (B)+(C), und das bevorzugte Mischungsgewichtsverhältnis der Polymerkomponenten in den Kombinationen ist wie folgt:

$$0,90 \geq B/(A+B) \geq 0,05 \text{ und } 2,0 \geq C/(A+B) \geq 0,05 \text{ in [1]}$$

$$0,90 \geq B/(A+B) \geq 0,05 \text{ in [2]}$$

$$0,90 \geq B/(B+C) \geq 0,30 \text{ in [3]}$$

und noch bevorzugter:

$$0,70 \geq B/(A+B) \geq 0,07 \text{ und } 1,0 \geq C/(A+B) \geq 0,10 \text{ in [1]}$$

$$0,70 \geq B/(A+B) \geq 0,07 \text{ in [2]}$$

$$0,87 \geq B/(B+C) \geq 0,40 \text{ in [3]}$$

und besonders bevorzugt:

$$0,50 \geq B/(A+B) \geq 0,08 \text{ und } 1,0 \geq C/(A+B) \geq 0,10 \text{ in [1]}$$

$$0,50 \geq B/(A+B) \geq 0,08 \text{ in [2]}$$

Wenn die Menge des weichen Polymeren (B) kleiner als die oben angegebene zulässige untere Grenze ist, zeigt ein Blend aus einer der Kombinationen [1], [2] und [3] nicht so leicht den erwarteten synergetischen Effekt der Kaltverstreckungseigenschaft und es leidet daher unter etwas schlechteren Eigenschaften. Zum Beispiel kann das Blend hinsichtlich Filmfestigkeit, optischer Eigenschaften, Tieftemperatureigenschaften, Weichheit, Siegeleigenschaften, Reckbarkeit und dergl. etwas schlechter sein. Wenn die Menge größer ist als der oben angegebene obere Grenzwert, neigt der Film zu übermäßiger Flexibilität, verursacht Blockung und verliert an thermischer Beständigkeit, Siegeleigenschaften und optischen Eigenschaften.

Von den Kombinationen der angegebenen speziellen Polymeren ist insbesondere die Kombination [1] (A)+(B)+(C) bevorzugt. Im einzelnen sei ausgeführt: Das Polymere (C) wirkt mit den anderen Komponenten zusammen und verbessert synergetisch die Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit, Wärmebeständigkeit, Extrusions-

formbarkeit, den Elastizitätsmodul und die Heißsiegeleigenschaften des Films. Die Verbesserung ist besonders augenfällig bei der Wärmebeständigkeit, Extrusionsformbarkeit, dem Elastizitätsmodul und den Heißsiegeleigenschaften. Wenn der Gehalt des Polymeren (C) kleiner ist als die angegebene untere Grenze, leidet das Blend unter beachtlich weniger guter Filmverarbeitbarkeit und ungleichen Filmwandstärken infolge schlechterer Fließeigenschaften des Blends im Werkzeug. Außerdem wird die auf das Polymere (C) zurückzuführende Verbesserung bezüglich der Heißsiegeleigenschaften und Festigkeitseigenschaften wieder abgebaut. Die Wärmebeständigkeit bleibt auch unterhalb des erwarteten Wertes. Wenn der Gehalt des Polymeren (C) im Blend größer als die oben angegebene zulässige Obergrenze ist, wird das Blend in bezug auf Extrusionsformbarkeit, Transparenz, Flexibilität und Schlagzähigkeit etwas schlechter. Daher sollte dieser Gehalt innerhalb der oben angegebenen Grenzen liegen. Von der erwähnten Gruppe der Polymeren, aus welcher das Polymere (A) ausgewählt wird, ist besonders ein spezielles Mischpolymerisat des Äthylentyps zweckmäßig. Es gibt Fälle, in denen dieses spezielle Mischpolymerisat zur Bildung der Hauptkomponente in dem ternären Blend der erwähnten Kombination (A)+(B)+(C) zweckmäßig und vorzuziehen ist.

In Abwesenheit des Polymeren (B) aus dem erwähnten ternären Blend (A)+(B)+(C) sind sowohl die Homogenisierbarkeit als auch die Verträglichkeit nicht sonderlich zufriedenstellend, und der synergetische Effekt kann nicht erwartet werden. In Gegenwart des Polymeren (B) leidet dagegen das ternäre Blend nicht mehr unter diesem Nachteil.

Ein möglicher Grund mag darin zu sehen sein, daß das in dem Polymeren (A) enthaltene Äthylen, die Eigentümlichkeiten der funktionellen polaren Gruppierung, die sich aus der besonderen Struktur desselben ergibt, und die anderen Polymeren (B) und (C) vorzüglich zusammenwirken und gleichzeitig die kristalline Struktur des Blends, die Bedingungen der Dispergierung der Polymerkomponenten im Blend, die Wirkungen der Behandlung und andere Faktoren synergetisch miteinander zusammenwirken.

Im Falle eines Blends aus der obigen Kombination, in dem das Polymere (A) die Hauptkomponente bildet, ergibt sich, wenn die drei Polymerkomponenten jeweils in Form von Pellets trocken homogen gemischt, dann geschmolzen, verknetet und zu einem Film unter Verwendung eines Extruders mit hoher Blendingkapazität extrudiert werden, als mögliches Ergebnis der Extrusionsformung ein Zustand, in dem innerhalb der oder um die Teilchen des Polymeren (C), das im Polymeren (A) dispergiert ist, das Polymere (B) in einem komplizierten Muster dispergiert wird und mit dem Polymeren (C) reagieren und in Wechselwirkung treten kann.

Die Bedingungen, unter denen solche Polymerkomponenten dispergiert werden, wenn das Blend zu einem Film ausgeformt und zur notwendigen Orientierung verstreckt wird, variieren mit den Bedingungen für das Formgeben des Blends.

Wenn das vorerwähnte Blend bei relativ hoher Temperatur im Bereich von 230° bis 260°C durch ein Film- oder Folienwerkzeug extrudiert wird, das einen engen Breitschlitz von 1,5 mm Dicke enthält entweder ohne Belastung oder unter einem festgesetzten Zugverhältnis und dann zur Herstellung eines Films schockartig abgekühlt (abgeschreckt) wird, hängen beispielsweise die Eigenschaften des erhaltenen Films von der Art und Menge des starren Polymeren (C) im Blend ab. Wenn das Polymere (C) zum Beispiel 30 Gew.-% PP enthält, wird ein gewisser Anteil des PP im Polymeren (C) in dem Hauptpolymeren (A) zur Fließrichtung hin verteilt, und die dispergierten PP-Teilchen sind in Form von Fasern angeordnet mit dem Ergebnis, daß der Film eine Struktur zeigt, als ob er mit Glasfasern verstärkt wäre, und verschiedene Festigkeitseigenschaften auf stark verbessertem Niveau zeigt. Wenn die Rohfolie oder der Rohfilm vor dem Recken vernetzt wird, kann eine charakteristische Struktur manchmal vorteilhaft aufgebaut werden, die einer mit Glasfasern verstärkten Struktur gleicht. Das zusätzliche Vernetzen ist deshalb kein wesentliches Erfordernis.

Im Blend der Kombination (B)+(C) ist das thermoplastische Elastomere, das besonders vorteilhaft als das Polymere (B) verwendet wird, ein statistisches Mischpolymerisat, das aus 65 bis 95 Mol.-%, vorzugsweise 75 bis 90 Mol.-% Äthylen, amorphem oder teilweise niederkristallinem Propylen und Buten-1 besteht. Dieses Elastomere steht in Form von Pellets zur Verfügung.

Die spezielle Kombination der Polymeren oder des Polymeren (E), die in einem speziellen mehrlagigen Film der Erfindung verwendet werden kann, wird zusammen mit anderen Harzen zu einer Mehrschichtfolie extrudiert. Dann kann die Folie mit einer energiereichen Strahlung, wie einem Elektronenstrahl ( $\beta$ -Strahlung),  $\gamma$ -Strahlen oder UV-Strahlen, so aktiviert werden, daß sie durch eine Vernetzungsreaktion modifiziert wird. Diese Nachbehandlung wird zweckmäßigerweise bis zu einem Grade bewirkt, damit der in siedendem Xylol unlösliche Gelgehalt in den Bereich von 0 bis 50 Gew.-% fällt und der MI nicht über 0,5 hinausgeht. Vorzugsweise liegt der Gelgehalt im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-% und der MI unter 0,1.

Wenn der unlösliche Gelgehalt größer ist als die oben angegebene untere Grenze, leidet das Produkt der Formgebung unter einem Abbau der Dehnungs- und Festigkeitseigenschaften. Wenn dieses Produkt in Form eines Films vorliegt, wird die Heißsiegeleigenschaft bis zu einem Punkt verringert, wo der Film nicht mehr leicht gesiegelt oder mit einem Heizdraht gestanzt werden kann oder er zum Reißen neigt. Daher sollte der unlösliche Gelgehalt in den oben angegebenen Bereich fallen.

Das Polymere (D) ist ein Polymerisat, das vorwiegend aus kristallinem PB-1 zusammengesetzt und identisch mit dem zuvor oben bei Beschreibung des Polymeren (C) genannten Polymeren ist. In der vorwiegend aus diesem PB-1 gebildeten Schicht ist dieses Polymere (D) zweckmäßigerweise zu nicht weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als 70 Gew.-% und besonders bevorzugt zu nicht weniger als 80 Gew.-% bis zu 100 Gew.-% enthalten.

Auch das Polymere (E) ist zweckmäßigerweise zu nicht weniger als 50 Gew.-% enthalten.

Der erfindungsgemäße Film ist dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens eine Schicht enthält, die aus speziellen Polymeren aus der Gruppe der speziellen Polymeren und Polymerblends [1], [2], [3], [4] und [5] ausgewählt ist. Aufgrund der hohen Kaltverstreckbarkeit (die sich synergetisch manifestiert insbesondere dann, wenn die speziellen Polymeren in mehreren der Schichten eingesetzt werden), die von diesen Filmen gezeigt



wird, können andere aus Harzen gebildete Schichten, die sich ansonsten der Kaltverstreckbarkeit entziehen, gleichzeitig bis zu einem hohen Grade verstreckt werden. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß im Film der Erfindung das IPP bei 32°C verstreckt werden kann, was noch im einzelnen beschrieben wird. Die speziellen Polymeren der Erfindung ermöglichen eine Orientierung bis zu Graden, die normalerweise unerreichbar sind und deshalb die oben erwähnten Eigenschaften und Kennzeichnungen der Erfindung hervorbringen. Es bedarf keiner weiteren Erwähnung, daß die mehrlagigen Schichten des Films dieser Erfindung allein aus den speziellen kaltverstreckbaren Harzen gebildet werden können, anstatt sie mit zwischenliegenden Schichten anderer Harze zu verwenden.

Die oben beschriebenen speziellen Polymeren sind Harze, die ein Kaltverstrecken und hohe Orientierung ermöglichen. Das Elastomere als Polymeres (B) ist dann enthalten, wenn das Polymere (D) oder (E) mit weniger als 50 Gew.-% oder gar nicht enthalten ist. Die speziellen Kombinationen der Polymeren [1] (B)+(A)+(C), [2] (B)+(A) und [3] (B)+(C) verfügen über hohe Kapazitäten zur Kaltverstreckung und hohen Orientierung. Von den erfindungsgemäß eingesetzten speziellen Polymeren besitzt das spezielle Polymere [4] (D) die höchste Kaltverstreckbarkeit, gefolgt von den speziellen Polymeren [1], [2], [3] und [5].

Insbesondere für das spezielle Polymere [4] (D) sollte zur vorteilhaften Ausbeutung seiner hervorragenden Wirkung der Gehalt an diesem Polymeren in der Schicht zweckmäßigerweise über 50 Gew.-% reichen, wie oben erläutert.

Die Harze für die anderen Schichten, die im Film dieser Erfindung neben jenen der speziellen kaltverstreckbaren Harze inkorporiert sein können, werden im allgemeinen aus der Gruppe: IPP, Polyäthylen (PE), EVA, Mischpolymerisate des Äthylens mit aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren oder Carboxylaten, und ionisch vernetzte Harze ( $I_o$ ), die sich von Mischpolymerisaten des Äthylentyps ableiten, ausgewählt.

Obwohl die oben aufgeführten Polymerisate meistens als Haftsichten fungieren, kann zusätzlich eine Haftsicht zum Haftverbinden von Schichten verwendet werden. Beispiele für solche Haftsichten sind Polymere aus der Gruppe: EVA, das einen verhältnismäßig hohen Vinylacetatgehalt (VAC 15–40 Gew.-%) aufweist, Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat-Elastomere, Mischpolymerisate aus Äthylen/aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren und modifizierte Derivate derselben, Stereoblockmischpolymerisate auf Basis von Styrol und Monomeren des konjugierten Dientyps, und thermoplastische Polymere des Polyurethantyps. In Abhängigkeit vom Anwendungszweck reicht es manchmal aus, wenn der hergestellte Film mindestens eine Schicht enthält, die mindestens ein Polymeres aus der obigen Gruppe aufweist.

Hinsichtlich der Dickenverteilung der Komponentenschichten im Film ist es zweckmäßig, obwohl der Anteil der kombinierten Dicke, der aus den speziellen Polymeren [1], [2], [3], [4] und [5] gebildeten Schichten zur Gesamtdicke aller Schichten des Films nicht besonders begrenzt ist, daß dieser über 20%, vorzugsweise 30% und besonders bevorzugt 50% oder sogar 60%, überschreitet. Sie kann in Anpassung an den Zweck, für den der hergestellte Film verwendet werden soll, in jedem Sonderfall in geeigneter Weise festgesetzt werden. Hinsichtlich der Kombination der Komponentenschichten im Film wird aus Gründen der Vereinfachung vorgeschlagen, die kombinierten speziellen Polymeren [1] (B)+(A)+(C), [2] (B)+(A) und [3] (B)+(C) gemeinsam als SBC, das spezielle Polymere [4] (D) als PB und das spezielle Polymere [5] (E) als  $I_o$  entsprechend zu bezeichnen.

Beispiele für doppellagige Filme und typische Kombinationen von Komponentenschichten sind folgende:

- (a) SBC/PP, SBC/EVA, SBC/ $I_o$
- (b) PB/PP, PB/EVA, PB/ $I_o$

Typische Kombinationen von Komponentenschichten für die dreilagigen und anderen mehrlagigen Filme sind folgende:

- (a) PP/SBC/PP, PB/SBC/ $I_o$ ,  $I_o$ /SBC/ $I_o$ , EVA/SBC/EVA, PP/SBC/EVA,
- (b) PP/PB/PP, PP/PB/ $I_o$ , EVA/PB/EVA, PP/PB/EVA,

Wahlweise wird zu diesen Kombinationen die erwähnte Schicht eines Haftstoffharzes beigelegt. Diese Kombinationen verbessern in wirksamer Weise die Oberflächenhärte und Siegelungseigenschaften, den Filmmodul und die mechanischen Eigenschaften zum Nutzen der Verpackung sowie die mechanischen Festigkeitseigenschaften und Transparenz. Im Falle einer Schicht, die aus einem anderen Harz gebildet wird, das hochfunktionell und teuer ist, kann die Schichtdicke wesentlich bis zu einer Größenordnung von 0,1 bis 10  $\mu$ m herabgesetzt werden. Es ist beeindruckend, daß die Schicht einer solchen dünnen Stärke im Film der Erfindung wirksam kaltverstreckt werden kann. Der Anteil der Dicke dieser Schicht sollte im Bereich von 0,1% bis 30%, vorzugsweise bei 0,1 bis 20% und noch bevorzugter bei 0,1 bis 10% liegen. Selbst wenn die Zwischenschicht (SBC) in dem obenerwähnten dreilagigen Film durch eine Schicht aus einem anderen Harz ersetzt und die erwähnte extrem dünne Schicht aus hochfunktionellem und teurem Harz inkorporiert wird, ist der erhaltene Film äußerst vorteilhaft, weil die Komponentenschichten ihre charakteristischen Eigenschaften wie Siegelungseigenschaften und Wärmebeständigkeit voll entfalten können. Zum Beispiel führt bei Herstellung eines Films mit Eigenschaften, die auf das allgemeine Schrumpferpacken abgestellt sind, insbesondere mit hoher Festigkeit und mit Schrumpfeigenschaften bei niedriger Temperatur von hoher Geschwindigkeit durch Anwendung einer äußerst wirksamen Kombination aus SBC- oder PB-Schichten die Inkorporierung von Schichten aus Harz des Propylentyps und aus Harz des PVC-Typs (einschließlich eines Weichmachers), die im allgemeinen auf dem Markt zur Verfügung stehen, zu Filmen mit den vorteilhaften Eigenschaften, die von den oben erwähnten Harzen herrühren. Somit kann ein Film erhalten werden, der die vorteilhaften Eigenschaften eines gewöhnlichen Films vom PP-Typ zeigt, wie Oberflächenschlupf, Eignung auf der Verpackungsmaschine, hohes Schrumpfverhältnis, hohe Schrumpfschwindigkeit, äußerst einfaches Schmelzstanzen mit einem heißen Draht oder heißen Messer,

Siegeleigenschaften und hohe Heißsiegelfestigkeit, und der andererseits die Nachteile des PP-Films vermeidet, wie das allmähliche Lösen des Films in Verpackungen im Laufe der Zeit, Bruch infolge übermäßiger Spannung, mangelhafte Schlagzähigkeit, schlechte Reißfestigkeit, unzureichende Kältefestigkeit, ungenügende Schrumpfverpackungseigenschaften bei erhöhten Temperaturen, Neigung zu plötzlicher Schrumpfung infolge Temperaturänderung und begrenzte Eignung zum Schrumpfvorpacken und dergl.; oder es kann ein Film erhalten werden, der die außerordentliche Fähigkeit zur elastischen Erholung und auch die vorteilhaften Eigenschaften eines Films vom PVC-Typ, wie Tieftemperaturschrumpfverpackungseigenschaft, gestreckte Temperaturcharakteristika zur Schrumpfung und günstige optische Eigenschaften, zeigt und andererseits die nachteiligen Eigenschaften vermeidet, wie die schlechte Heißsiegeleigenschaft (insbesondere die Schmelzsiegeleigenschaft), den allmählichen Abbau in den Eigenschaften im allgemeinen im Verlaufe der Zeit und das Auftreten giftiger Gase während des Stanzens und Siegelns des Films und im Verlauf der Verbrennung von Filmabfall. Um ein konkretes Beispiel zu geben: Es kann ein kaltverstreckter hochorientierter dreilagiger Film (15  $\mu\text{m}$ ) aus der Kombination PP/PB/PP hergestellt werden, worin die erste (PP) Schicht eine Dicke von 1,5  $\mu\text{m}$ , die zweite (PB) Schicht eine Dicke von 12  $\mu\text{m}$  und die dritte (PP) Schicht eine Dicke von 1,5  $\mu\text{m}$  aufweist. Dieser Film kann eine Haftstoffschicht, wie z. B. aus EVA, Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat oder dergl., inkorporieren. Im Falle dieser Kombination wird ein Film von beachtlicher Festigkeit mit einer extrem kleinen Gesamtdicke von 6  $\mu\text{m}$  bis 7  $\mu\text{m}$  erhalten, wie in einem der folgenden Arbeitsbeispiele gezeigt werden wird. Ein anderer kaltverstreckter hochorientierter Film kann mit einer Gesamtfilmdicke von 15  $\mu\text{m}$  erhalten werden, der aus der ersten (PP) Schicht einer Dicke von 0,5  $\mu\text{m}$ , einer zweiten (SBC) Schicht von 14  $\mu\text{m}$  Dicke und einer dritten (PP) Schicht von 0,5  $\mu\text{m}$  Dicke besteht. Auch dieser Film kann wiederum eine Haftstoffschicht, z. B. aus EVA, Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat oder dergl. enthalten.

Wenn eine Schicht aus dem erwähnten kristallinen PB-1 (PB) als Innenschicht und mindestens eine Haftschicht zusätzlich in den vorerwähnten Filmen inkorporiert sind, dienen solche zusätzlichen Schichten dem Zweck, den Filmen eine stabilisierte Reckbarkeit und gleichzeitig verschiedene verbesserte Filmeigenschaften zu geben. Zur Erläuterung der durch Inkorporieren solcher Schichten hervorgebrachten synergetischen Wirkungen wird auf die Daten der nachfolgend gegebenen Arbeitsbeispiele verwiesen, wonach der kaltverstreckte Film nur aus SBC in Versuch Nr. 1 des Vergleichsbeispiels eine Trübung von 1,4%, Zugfestigkeit von 11,5 kg/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 220%, einen Elastizitätsmodul von 33 kg/mm<sup>2</sup>, eine Heißsiegelfestigkeit von 1,1 kg/15 mm Breite (Siegeln durch Schmelzstanzen), eine Temperatur von 60°C für die 20%-Schrumpfung, eine Dart-Schlagzähigkeit von 24 kg · cm zeigte, während der dreilagige Film eines Aufbaus aus 0,5  $\mu\text{m}$  starker PP-Schicht, 15  $\mu\text{m}$  starker SBC-Schicht und 0,5  $\mu\text{m}$  starker PP-Schicht, hergestellt gemäß Versuch Nr. 20 der Erfindung, eine Trübung von 0,8%, eine Zugfestigkeit von 14,1 kg/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 170%, einen Elastizitätsmodul von 40 kg/mm<sup>2</sup>, eine Heißsiegelfestigkeit von 2,1 kg/15 mm Breite, eine Temperatur von 58°C, für die 20%-Schrumpfung und eine Dart-Schlagzähigkeit von 32 kg/cm aufwies, was eine bemerkenswerte Verbesserung in den angegebenen Eigenschaften belegt. Die Verbesserung im Elastizitätsmodul und in der Heißsiegelfestigkeit war besonders augenfällig trotz der Tatsache, daß die kaltverstreckten PP-Schichten jeweils eine sehr geringe Stärke hatten. Bemerkenswert ist auch, daß der erfindungsgemäße Film seine Tieftemperatur-Schrumpfungseigenschaften weitgehend behält trotz der Tatsache, daß die PP-Schichten auf den Außenseiten des Films lagen. Im einzelnen kann zu dem PB-1 angegeben werden, daß die PB-Schicht ihren speziellen synergetischen Effekt nur dann vorteilhaft entfalten kann, wenn sie in dem mehrlagigen Film der Erfindung inkorporiert wird. Wenn das PB-1-Harz nur allein verstreckt wird, leidet der Film unter völlig unzureichenden und schlechteren Eigenschaften. Wenn sie dagegen in dem mehrlagigen Film verstreckt wird, ist die von dieser speziellen Schicht gezeigte Kaltverstreckfestigkeit größer als diejenige, die in den meisten Fällen von der SBC-Schicht gezeigt wird. Noch bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn die PB-Schicht als Innenschicht vorliegt.

Zur Verdeutlichung der hervorragenden synergetischen Wirkungen, die bei Zwischenlage einer Innenschicht aus PB-1 hervorgebracht werden, dient der folgende Vergleich: Der durch Verwendung von PB-1 allein erhaltene Film (Nr. 3 des Vergleichsbeispiels) zeigte sehr schlechte physikalische Konstanten, wie eine Trübung von 25%, eine Zugfestigkeit von 4,2 kg/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 30% (dieser Wert läßt auf hohe Reißempfindlichkeit schließen), eine Heißsiegelfestigkeit von 0,35 kg/15 mm Breite, eine Temperatur von 83°C für die 20%-Schrumpfung (dieser Wert verrät einen Mangel an Wärmeschrumpfungseigenschaften bei niedrigen Temperaturen), eine Schrumpfspannung von 45 kg/mm<sup>2</sup> und einen Zugmodul von 11 kg/mm<sup>2</sup>, demgegenüber der erwähnte dreilagige Film gemäß Versuch Nr. 9 des Beispiels der Erfindung äußerst vorteilhafte physikalische Konstanten erreichte, wie eine Trübung von 0,6%, eine Zugfestigkeit von 16,5 kg/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 210%, eine Heißsiegelfestigkeit von 2,8 kg/15 mm Breite, eine Temperatur von 62°C für die 20%-Schrumpfung (ein Wert, der gute Wärmeschrumpfungseigenschaften bei niedriger Temperatur erwarten läßt), eine Schrumpfspannung von 35 g/mm<sup>2</sup> und einen Zugmodul von 52 kg/mm<sup>2</sup>. Trotz Fehlens einer Haftstoffschicht zwischen den Schichten aus PP und PB, scheiterte ein Versuch zur Trennung der beiden Schichten voneinander mittels eines Cellophanbandes aus noch unbekannten Gründen. Dies bedeutet, daß diese beiden Schichten eine ausreichende Haftfestigkeit besitzen. Die von ihnen erbrachte Siegelwirkung ist weitaus größer, als wenn die beiden Schichten jeweils unabhängig voneinander verwendet werden. Im Schrumpfvorpackungstest wird demonstriert, daß der erwähnte Film der Erfindung starke Schrumpfeigenschaften bei niedriger Temperatur wie der Film vom PVC-Typ besitzt, aber auch die Elastizität hat, die normalerweise von einem den Verpackungszwecken genügenden Film gefordert wird. Daher erweist sich dieser Film als sehr geeigneter Verpackungsfilm.

Der vorerwähnte Film eines Aufbaus aus den drei Schichten Io/SBC/Io bildet selbst einen ausgezeichneten Schrumpffilm. Dieser Film hat, hergestellt gemäß Versuch Nr. 3 des Beispiels der Erfindung, äußerst vorteilhafte physikalische Konstanten, wie eine Trübung von 0,6%, Zugfestigkeit von 11,5 kg/mm<sup>2</sup>, Dehnung von 245% und Heißsiegelfestigkeit von 2,2 kg/15 mm Breite, aber auch eine hohe Schrumpfbarekeit bei niedrigen Temperaturen und einen hohen Elastizitätsmodul. Nach Schrumpfen in Längs- und Querrichtung um durchschnittlich 60%

zeigt dieser Film nur eine 1,2%-Zunahme im Trübungswert, verglichen mit dem größeren Wert von 3,6% für den nur aus SBC gebildeten Film. Außerdem ist die Heißsiegelfestigkeit bei der höheren Temperatur von 80°C, die dieser Film zeigt, 1,2 kg/15 mm Breite, ein ausgesprochen hoher Wert demnach, wenn man mit dem Wert von 0,2 kg/15 mm Breite vergleicht, den die SBC-Schicht erreicht.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäß hergestellten Filmen zeigen die Schrumpffilme aus Polyvinylchlorid und Polypropylen, die auf dem Markt sind, schlechtere physikalische Konstanten, was noch im einzelnen zu belegen ist. Typische physikalische Kenndaten dieser Filme sind eine Siegelfestigkeit von 0,5 bzw. 1,9 kg/15 mm Breite, eine Temperatur von 66°C bzw. 120°C für die 20%-Schrumpfung und eine Dart-Schlagzähigkeit von 16 bzw. 8 kg/cm.

Die erfindungsgemäßen Filme sind dadurch ausgezeichnet, daß sie sehr gute optische Eigenschaften besitzen, so daß der Trübungs- oder Haze-Wert (bestimmt nach ASTM D1003-52) nicht über 4,0%, vorzugsweise 3,0% und noch bevorzugter 2,0% hinausgeht. Der hier genannte Trübungswert ist ein Standardmittel für Filme einer mittleren Dicke von 20 µm. Er wird daher nicht auf Filme mit größeren Dicken oder für Filme die gefärbt, geprägt oder gepudert worden sind, angewendet.

Die hervorragende Transparenz und die hohen Festigkeitseigenschaften, die von den erfindungsgemäßen Filmen gezeigt werden, sind der Tatsache zuzuschreiben, daß die eingesetzten Polymerkombinationen wirksam ausgeformt werden können, und zwar absolut ohne gegenläufige Wirkung auf ihre vorteilhaften Eigenschaften, die von dem schockartigen Abkühlen im Verlaufe der Folienextrusion herrühren. Man kann sie darüber hinaus der Tatsache zuschreiben, daß selbst im Bereich sehr niedriger Temperaturen, die die Schmelzpunkte, vorzugsweise sogar die Erweichungspunkte der eingesetzten Hauptpolymeren nicht überschreiten, der Film infolge der von der Kombination der Harzkomponenten erbrachten synergetischen Wirkungen sehr stabil gereckt werden kann. Daß die synergetischen Wirkungen der Kombination der Polymerkomponenten eine wirksame Verarbeitung des Films zuläßt, ohne daß irgendwelche Strukturmängel wie Luftlöcher hingenommen werden müssen, kann eine mögliche Erklärung sein. Die nur aus PP oder aus PB hergestellten Filme, wie in den Vergleichsbeispielen, vermögen die genannten Vorteile demgegenüber nicht hervorzubringen.

Die erfindungsgemäßen Filme sind des weiteren durch ihre Orientierungseigenschaften ausgezeichnet, die frei variiert werden können, z. B. durch Abwandeln der Art des Kaltverstreckens, d. h. indem man den Film nur uniaxial in einer der Längs- und Querrichtung reckt, anstatt ihn biaxial zu verstrecken, indem man den Film nach dem biaxialen Recken einer Wärmebehandlung unterwirft oder indem man die Kombination der Polymerkomponenten ändert. Sofern es die Umstände zulassen, ist es jedoch zweckmäßig, einen biaxial verstreckten Film zu haben. Der so hergestellte Film sticht hinsichtlich der Wärmeschrumpfungseigenschaften hervor und entfaltet deshalb hervorragende Eigenschaften, wenn er als Wärmeschrumpffilm verwendet wird.

Die Tatsache, daß die Temperatur, bei der der Film einer Wärmeschrumpfung unterzogen werden kann, niedrig liegt, bildet einen der notwendigen und wichtigen Faktoren für einen vorteilhaft als Schrumpfverpackungsfilm anzuwendenden Film. Diese Eigenschaft wird Tieftemperatur-schrumpfungseigenschaft genannt. Der Film, der weitere Schichten aus PET, Ny und dergl. aufweist und durch Wärmefixieren hergestellt wird, ist für Anwendungen geeignet, die nicht die Schrumpfeigenschaften des Films ausnutzen. Wenn der Film auf seine thermische Schrumpfung bei den jeweiligen Temperaturen geprüft wird, drückt man die Tieftemperatur-Schrumpfbarekeit durch die Temperaturangabe aus, die zur Erreichung eines bestimmten Schrumpfungsbetrags von 20% oder 40% erforderlich ist (auszudrücken als mittlere Schrumpfung in der Längs- und Querrichtung). Je niedriger der Wert dieser Temperatur liegt, um so besser ist die Tieftemperatur-Schrumpfbarekeit. Im allgemeinen sollte die Schrumpfung für den zur Schrumpfverpackung einzusetzenden Film nicht geringer als 20%, vorzugsweise nicht geringer als 40% sein. Im einzelnen ausgeführt, wird die Wärmeschrumpfung nach einer Prozedur erhalten, bei der ein quadratisches Teststück aus einem gegebenen Film geschnitten, auf dem Teststück jeweils eine Längs- und eine Quermarkierung einer bestimmten Länge vermerkt, das Teststück mit einem Pulver besprüht wird, wie mit Talkum, um dessen Oberflächenklebrigkeit zu unterdrücken, die oft die Handhabung erschwert, das Teststück 5 Minuten mit heißer Luft einer vorbestimmten Temperatur behandelt wird, um hierdurch eine Schrumpfung des Teststücks einzuleiten und dann die Änderungen der Längs- und Quermarkierungen bestimmt werden. Die Wärmeschrumpfung wird ausgedrückt durch das Mittel der Längs- und Querschrumpfung. Diese thermische Schrumpfung wird für die jeweilige Temperatur ermittelt. Die Temperaturen, bei denen der Film eine Wärmeschrumpfung von 20% bzw. 40% zeigt, wird als Temperatur für die entsprechende 20%- bzw. 40%-Schrumpfung registriert.

Im Falle der erfindungsgemäßen Filme, die zum Schrumpfverpacken verwendet werden, liegt dieser Temperaturwert niedrig. Wie in Fig. 1 wiedergegeben, hat der handelsgängige PP-Film zum Schrumpfverpacken eine Temperatur von 120°C für die 20%-Schrumpfung und von 134°C für die 40%-Schrumpfung, entsprechend Kurve 5, wogegen der Film der Erfindung eine Temperatur von 52°C für die 20%-Schrumpfung und von 70°C für die 40%-Schrumpfung ergibt, was durch Kurve 1 angezeigt wird. Obwohl dieser Wert sekundär durch die Recktemperatur und die Zusammensetzung beeinflusst wird, bildet die Tatsache, daß dieser Wert auf einem niedrigen Niveau liegt, eines der Charakteristika der Kaltverreckung der Erfindung. Wenn dieser Wert hoch liegt, kann man die benötigte Wärmeschrumpfung nur erreichen, wenn der Film über lange Zeit bei seiner eigentlichen Anwendung einer ziemlich hohen Temperatur ausgesetzt wird. Da der Betrag der durch die Heizeinrichtung erzeugten Wärme erhöht werden muß, wird folglich die Abpackgeschwindigkeit verringert. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß Wärme zu dem abzupackenden Füllgut übertragen wird. Eine solche Wärmeübertragung ist unerwünscht, insbesondere, wenn die Ware, die verpackt werden soll, gegenüber Wärme stark wärmeempfindlich ist und durch Einwirkung von Wärme verdirbt oder verformt wird, wie Faser- und Frischnahrung. Im Falle eines Filmes, dessen Schrumpfungskurve bei hohen Temperaturen stark ansteigt, wird die Filmschrumpfung stark geändert, selbst durch eine nur geringfügige Änderung in der Nähe der Schrumpfungstemperatur zur Zeit der Verpackung. Wenn der Film lose um ein Füllgut gewickelt und die lose Verpack-

kung danach durch einen Schrumpfungstunnel geschickt wird, führt bereits ein geringer Abfall in der Gesamttemperatur der gegen den Film geblasenen heißen Luft zu einer unzureichenden Schrumpfung, so daß der Film nicht in den hautengen Kontakt mit der Kontur des Füllguts kommen kann. Wenn die Temperatur geringfügig höher ist, schmilzt der Film und erleidet Bruchbildung oder er verliert an Transparenz und optischer Homogenität.

Wenn der Wert dieser Temperatur extrem niedrig ist, erleidet der zu einer Rolle aufgewickelte Film eine Dimensionsänderung sogar bei normaler Raumtemperatur. Der im Handel erhältliche weichgemachte PVC-Film, der für Schrumpfverpackungen verwendet wird, weist  $58^{\circ}\text{C}$  für die 20%-Schrumpfung und  $88^{\circ}\text{C}$  für die 40%-Schrumpfung auf, was durch Kurve 4 im Diagramm der Fig. 1 widergespiegelt wird. Dies legt nahe, daß dieser Film die gewünschte Tieftemperatur-Schrumpfbarekeit besitzt und die Schrumpfungseigenschaft mit der Temperatur stetig variiert.

Im Falle eines schrumpffähigen Films, der einen Gegenstand der Erfindung bildet, ist dieser Wert für die 20%-Schrumpfung im allgemeinen unter  $85^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise unter  $75^{\circ}\text{C}$  und noch bevorzugter unter  $70^{\circ}\text{C}$ .

Bis heute hatte kein anderer, im Handel erhältlicher Film mit Ausnahme des weichgemachten PVC-Films solche zweckmäßigen Schrumpfungseigenschaften und -festigkeiten.

Der erfindungsgemäße Film wird unter Verwendung anderer Harze als PVC erhalten. Er übertrifft den PVC-Film hinsichtlich seiner Ansprechbarkeit auf Schrumpfung und besteht in dieser Hinsicht jeden Vergleich. Die zur Zeit des Schrumpfs gezeigte Wärmeschrumpfschpannung bildet eine der wichtigen Wärmeschrumpfungseigenschaften und ist vergleichbar mit der Wärmeschrumpfung, d. h. ein wichtiger Faktor, wenn der Film zur Schrumpfverpackung eingesetzt werden soll.

Wenn zum Beispiel die Wärmeschrumpfung hoch ist, vermag der Film dann nicht die feste Anschmiebung an das abzapackende Füllgut zu geben während oder nach dem Verpackungsschritt, wenn die im Film zur Zeit der Schrumpfung erzeugte Spannung gering ist oder sich in Richtung auf höhere Temperaturen ändert, was noch zu beschreiben ist. Der Film versagt dann, wenn er die gewünschte Bindekraft bieten soll und kann deshalb nicht mehr für Zwecke der Schrumpfverpackung dienen.

Wenn der Wert dieser Spannung unzureichend ist, selbst bei dem geringsten Grad für den Zweck der Erzeugung einer Bindekraft (Wert der Schrumpfschpannung), muß die Filmdicke erhöht werden, um die Unzulänglichkeit auszugleichen. Eine solche Erhöhung der Filmdicke ist nicht ökonomisch und unzuweckmäßig. Im allgemeinen sollte dieser Maximalwert nicht geringer als  $50\text{ g/mm}^2$ , vorzugsweise nicht geringer als  $80\text{ g/mm}^2$ , bevorzugter sogar nicht geringer als  $100\text{ g/mm}^2$  und besonders bevorzugt nicht geringer als  $150\text{ g/mm}^2$  sein. Wie Fig. 2 zeigt, weist der handelsgängige Polyäthylenfilm zum Schrumpfverpacken eine Wärmeschrumpfungsspannung von nicht mehr als  $10\text{ g/mm}^2$  bzw. etwa  $5\text{ g/mm}^2$  auf, wie Kurve 7 anzeigt. Daher ist der Film nur für begrenzte Anwendungen brauchbar. Der Film der Erfindung hat demgegenüber einen Wert von  $200\text{ g/mm}^2$ , wie Kurve 1 im gleichen Diagramm deutlich macht. Im allgemeinen hat der Film dieser Erfindung einen genügend hohen Wert im Bereich von 100 bis  $400\text{ g/mm}^2$ .

Im Falle des bei niedriger Temperatur schrumpfbaren Films ist diese Schrumpfschpannung unbedeutend, wenn sie nicht bei einer Temperatur gezeigt wird, die nahe bei der der Schrumpfung entsprechenden Temperatur liegt. Die Temperaturabhängigkeitskurve der Schrumpfschpannung muß gut abgeglichen sein mit der Schrumpfungstemperaturkurve (ausgedrückt durch das Mittel der Werte für Längs- und Querrichtung). Manchmal sollte die Wärmeschrumpfschpannung in einem erhöhten Temperaturbereich auftreten. Diesbezüglich kann der Film der Erfindung durch geeignete Wahl der Zusammensetzung und Behandlung richtig eingestellt werden.

Erfindungsgemäß kann die Steifigkeit des Films frei eingestellt werden in einem Bereich, der von annehmbarer Weichheit bis zu erheblicher Steifigkeit reicht, durch Variieren der Kombination und Dickeverteilung der speziellen Polymerschichten, der Zusammensetzungen der Harze usw.

Der Film der Erfindung ist weiterhin durch eine besonders hohe Zugfestigkeit ausgezeichnet. Die Bruchfestigkeit, berichtet als der in Reckrichtung oder in mindestens einer der Längs- und Querrichtungen des Reckens oder vorzugsweise als Mittelwert der in Längs- und Querrichtung gefundene Wert, ist mindestens  $5\text{ kg/mm}^2$  (bestimmt nach ASTM D-882-67) und vorzugsweise nicht geringer als  $7\text{ kg/mm}^2$ . Die Bruchdehnung sollte zweckmäßigerweise nicht geringer als 100%, vorzugsweise nicht geringer als 150% und noch bevorzugter nicht geringer als 200% sein. Die Dart-Schlagzähigkeit wird nach folgender Methode gemäß ASTM D-1709-67 mit notwendigen Abänderungen bestimmt. Sie wird durch den Wert ausgedrückt, den man unter Verwendung eines speziellen Speers erhält, dessen Kopfspitze mit einer Kantennut versehen ist, um das Brechen des Films zu erleichtern. Der erfindungsgemäße Film ist auch dadurch ausgezeichnet, daß der Wert dieser Dart-Schlagzähigkeit besonders hoch ist. Während zum Beispiel der PVC-Film und PP-Film entsprechende Werte von 16 bzw.  $8\text{ kg/cm}$  aufweisen, hat der Film gemäß Versuch Nr. 4 den sehr hohen Wert  $37\text{ kg/cm}$  (ausgedrückt auf Basis einer Dicke von  $17\text{ }\mu\text{m}$ ), der sich mit den Werten vergleichen läßt, die man mit den schweren LDPE-Beuteln von 100 bis  $150\text{ }\mu\text{m}$  Dicke auf dem Markt erreicht. Die Dart-Schlagzähigkeit ist im allgemeinen nicht geringer als  $15\text{ kg/cm}$ , vorzugsweise nicht geringer als  $20\text{ kg/cm}$  (ausgedrückt auf Basis einer Dicke von  $17\text{ }\mu\text{m}$ ).

Die Tatsache, daß die Zugfestigkeit hoch und die Dehnung groß ist, bedeutet, daß der Film gegenüber Reißen zäh und äußerst beständig ist. Daher ist der Film äußerst vorteilhaft zum Schutze von abzapackenden Gegenständen und gestattet eine Herabsetzung der Filmdicke.

Der erfindungsgemäße Film besitzt eine Bruchfestigkeit von  $16,5\text{ kg/mm}^2$  und eine Dehnung von 210%, wenn er gemäß Versuch Nr. 9 hergestellt wird. Wenn die Festigkeit durch Orientierung erhöht wird, neigt im allgemeinen die Dehnung des Films zur Abnahme auf einen extremen Grad. Im Falle eines handelsgängigen Films, der nur aus LDPE gebildet und durchgreifend vernetzt worden ist (mit einem Gehalt an in siedendem Xylol unlöslichen Gel auf 67 Gew.-% erhöht) und der demzufolge ausreichend orientiert wird, wie im Vergleichsbeispiel (c) beschrieben ist, ergibt sich die Festigkeit zu  $6,9\text{ kg/mm}^2$  und die Dehnung zu 45%, was anzeigt, daß der Film gegenüber Bruchbildung äußerst empfindlich ist. Die sich für den erfindungsgemäßen Film eröffnenden

Anwendungen sind nicht auf das Schrumpfverpacken beschränkt. Vermittels seiner ausgezeichneten Zähigkeit kann er als Industriefilm weite Anwendung finden.

Durch eine zur Wärmefixierung führende Nachbehandlung können die Temperatur für die Wärmeschrumpfung, der Orientierungsausgleich in Längs- und seitlicher Richtung und die Stabilisierung des Films zur Schrumpfung frei eingestellt werden, so daß der Film dieser Erfindung für weitere Anwendungen ausgestattet oder zur Laminierung mit verschiedenen anderen Filmen vorbereitet werden kann.

Eine erforderliche Schrumpfbarekeit kann zum Beispiel dadurch hergestellt werden, daß man dem Film eine spezielle Wärmebehandlung erteilt, die Polymerkombinationen auswählt und/oder den Film einer Wärmefixierung unterzieht. Daneben können Filme mit Eigenschaften hergestellt werden, die in geeigneter Weise durch chemische Reaktionen wie Vernetzen, Pfropfen etc. abgewandelt worden sind, ohne daß hier Grenzen gesetzt sind.

Ein bevorzugtes Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Films aus der Kombination spezieller Polymerer wird im folgenden beschrieben.

Das Verfahren der Erfindung umfaßt das thermische Schmelzen geeignet ausgewählter spezieller Polymerer im jeweiligen Extruder, das Extrudieren der geschmolzenen Polymeren direkt durch ein Mehrschichtwerkzeug oder das Verbinden der erschmolzenen Polymeren vor dem Werkzeug und folgendes Extrudieren derselben durch das Werkzeug oder das Extrudieren der erschmolzenen Polymeren nacheinander zu Harzfilmen, wobei die nacheinanderfolgenden Harzfilme übereinander gestapelt werden, und das plötzliche Verfestigen der erhaltenen mehrlagigen Folie mit einem flüssigen Kühlmittel, um eine Schlauch- oder Flachfolie (-film) von genügender Gleichmäßigkeit herzustellen. In diesem Fall ist es zweckmäßig, wenn die einzelnen Polymerschichten gleichzeitig extrudiert werden, um zu einer mehrlagigen Rohschlauchfolie (-film) zu gelangen. Die Rohschlauchfolie (-film) kann durch energiereiche Strahlung einer Vernetzung unterworfen werden.

Die erhaltene Folie (Film), die mindestens eine aus SBC, PB-1 oder I<sub>0</sub> gebildete Schicht enthält, wird bei einer Temperatur im Bereich von 20° bis 80°C mit einem Flächenverstreckungsverhältnis im Bereich des 3- bis 30fachen kaltverstreckt. Die Temperatur, bei der die Folie (Film) wie beschrieben verstreckt wird, ist diejenige Temperatur, bei der man mit der Verstreckung der Folie beginnt. Im folgenden werden bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung beschrieben, ohne daß die Erfindung in irgendeiner Weise durch diese Ausgestaltungen beschränkt werden soll.

Die Extrusion erfolgt bei einer Extrudiertemperatur im Bereich von 150 bis 280°C durch ein Mehrschicht-Ringschlitzwerkzeug, das effektiv so angepaßt wird, daß in der extrudierten Folie keine ungleichen Wandstärken oder eine Wärme- und Zeit-Hysterese aufgebaut werden kann. Die extrudierte Rohschlauchfolie (-film) wird schockartig verfestigt, indem ihre äußere Peripherie gleichmäßig mit einem flüssigen Kühlmittel gekühlt wird, um eine gründlich homogenisierte Schlauchfolie (-film) sowohl hinsichtlich ihrer Gestalt als auch ihrer Innentextur zu erhalten. Wahlweise kann diese Schlauchfolie (-film) mit einer energiereichen Strahlung, wie z. B. einem Elektronenstrahl, gamma-Strahlung oder Ultraviolett-Strahlung, vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung kann vorteilhaft unter Anwendung eines Elektronenstrahls z. B. mit einer Dosierung von 1 bis 10 Mrad ausgeführt werden. Diese Behandlung führt, wenn sie bis zu einem gewissen Übermaß angewendet wird, zu nachteiligen Wirkungen auf die verschiedenen Eigenschaften des erzeugten Films.

Der folgende Schritt des Reckens wird entweder bei normaler Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur unter Wärmeanwendung ausgeführt. In letzterem Fall muß die Temperatur, bei welcher die Reckung ausgeführt wird, unterhalb des Wertes gehalten werden, bei der die Hauptkristalle in den wesentlichen Polymeren der Folie, vorzugsweise die Hauptkristalle in allen die Folien aufbauenden Schichten, geschmolzen werden (Temperatur wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 20°C/min am festgestellten Peak-Wert nach der DCS-Methode bestimmt). Dies geschieht deswegen, da, wenn erst einmal Kristalle geschmolzen sind, diese bei einer Temperatur rekristallisieren, die erheblich niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt, und dieser Unterschied zwischen beiden Temperaturen proportional zur Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs oder -abfalls zunimmt, so daß der Folie praktisch nicht die weitreichende Kaltorientierung gegeben werden kann. Dieser Trend wird besonders deutlich im Falle des ionomeren Harzes. Im Fall eines mit Na vernetzten Harzes, das aus einem Äthylen-Methacrylsäure-Mischpolymerisat mit einem Methacrylsäuregehalt von 5,4 Mol-%, einem MI von 1,3 und einer Dichte von 0,942 g/cm<sup>3</sup> gebildet wird, hat die mit einer Abtastgeschwindigkeit von 20°/min gemessene Kristallisationstemperatur (die tatsächliche Filmbildungsgeschwindigkeit ist weitaus höher) zuweilen ihren Peak bei 50°C, trotz der Tatsache, daß der inhärente Peakschmelzpunkt bei 100°C liegt. Der oben beschriebene Trend zeigt sich jedoch nicht, wenn der Kristallisationsgrad insgesamt niedrig ist.

Im allgemeinen wird das Recken erfindungsgemäß bei einer sehr niedrigen Temperatur von nicht mehr als 80°C, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 70°C und noch bevorzugter im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Es ist außerdem zweckmäßig, wenn die Reckung unterhalb der Vicat-Erweichungspunkte der im Film verwendeten speziellen Polymeren ausgeführt wird. Im einzelnen sollte die Recktemperatur zweckmäßig 10°C und vorzugsweise 15°C niedriger sein als die Vicat-Erweichungspunkte. Zur Verbesserung der Filmeigenschaften wird die Reckung am besten bei der niedrigstmöglichen Temperatur, die unter dem Gesichtspunkt der Prozeßstabilität noch toleriert werden kann, durchgeführt. Wenn die Reckung bei einer die oben angegebene Obergrenze überschreitenden Temperatur durchgeführt wird, fallen verschiedene Eigenschaften des Films stark ab und gleichzeitig verschlechtert sich die Reckstabilität; Gleichmäßigkeit der Filmdicke und Blasenstabilität werden auf Spiel gesetzt. Daneben werden die Tieftemperatur-Schrumpfbarekeit und der Schrumpfungsgradient gegenläufig beeinflusst und verschiedene andere Eigenschaften, wie optische Eigenschaften, Festigkeitseigenschaften, Dehnung und Festigkeit gegen Löcherbildung (im Falle von Barrierschichten) bedeutsam verschlechtert. Das Aufblasen der Schlauchfolie zu einer Blase im Verlaufe des Reckens unter Anwendung von Wärme sollte zweckmäßigerweise mit einem Luftstrom erfolgen, der über die Oberflächenschicht der Blase hinwegstreicht, die ihrerseits so gleichförmig wie zulässig durch Einstellen des Luftdrucks mittels eines Luftrings reguliert



wird. Das Beheizen der Folie sollte in diesem Fall innerhalb von 20°C über der Temperatur, bei welcher das Recken begonnen wird, gehalten werden. Diese Temperaturregelung ist geboten, weil die Luftringzone, die die höchste Temperatur annimmt, anschwellen kann, insbesondere zu Beginn der Heizanwendung, wenn die Temperatur zum Beheizen der Anordnung um mehr als 20°C oberhalb der Starttemperatur liegt.

5 Häufig wird die Verstreckungszone, durch welche die Folie gezogen wird, zweckmäßigerweise mit einem Temperaturgradienten derart beheizt, daß die Temperatur im Anfangs- oder Startteil der Zone sich um mindestens 5°C, vorzugsweise 10°C, von derjenigen des End- oder Schlußteils unterscheidet.

Um das Reckzeug zu glätten, wird der Fluß des flüssigen Mediums (wie Luft), das über die Oberflächenschicht der zu verstreckenden Schlauchfolie streicht, durch folgende Methode kontrolliert. Die Kontrolle kann gelegentlich jedoch auch nach anderen geeigneten Methoden vorgenommen werden. Zur Festlegung einer geeigneten Temperaturverteilung über die gesamte Reckzone hinweg werden Kontaktführungen vorgesehen, wodurch das Recken ausgeführt wird, während die flüssige oder fließfähige Masse, die von der Oberfläche der Folie oder des Films bei Bewegung mitgerissen wird, und die flüssige Masse (schmelzflüssiger Film) auf der Oberfläche der Folie oder des Films in Umfangsrichtung vermittels eines diskontinuierlichen Kontakts der flüssigen Masse mit den Führungen entfernt werden. Insbesondere wenn die Heizzone und der Anfangsteil der Reckzone im wesentlichen voneinander durch die vorerwähnten Kontaktführungen isoliert sind, kann eine ansonsten mögliche ungleiche Verstreckung ausgeschlossen werden infolge des gegenseitigen Wärmewechselkontakts zwischen der Heizzone, dem Startteil der Reckzone und der Kühlzone. Diese Methode kann analog für den Startteil der Reckzone, für die Reckzone und den Schlußteil der Reckzone angewendet werden. Das Recken sollte zweckmäßigerweise vollständig bewirkt werden durch Halten des Innendrucks der Blase auf einem hohen Wert von 100 bis 5000 mm H<sub>2</sub>O, vorzugsweise 200 bis 2000 mm H<sub>2</sub>O (gemessen auf Basis einer Folie von 20 µm Dicke und 100 mm Durchmesser).

Was den Verstreckungsgrad anbelangt, so sollte das Flächenverstreckungsverhältnis in den Bereich des 3- bis 30fachen der ursprünglichen Dimension fallen, vorzugsweise das 7- bis 20fache der ursprünglichen Dimension erreichen; und das Querdehnungsverhältnis sollte das 2- bis 7fache der ursprünglichen Abmessung erreichen. Bevorzugtere Bereiche sind das 7- bis 20fache für das Flächenverstreckungsverhältnis und das 2- bis 5fache für das entsprechende Querreckungsverhältnis. Zu diesem Zeitpunkt ist es wichtig, daß die Folie mit weitgehender Homogenität, wie bereits erwähnt, hergestellt wird. Wenn die Wandstärke der Folie eine Abweichung nahe bei oder mehr als 10% aufweist, kann die Folie zum Beispiel Punkturen oder Durchstößen unterliegen und nicht mehr wirksam gereckt werden. Die Schwankungen der Wandstärke der Folie sollte zweckmäßigerweise innerhalb von  $\pm 5\%$ , bevorzugt innerhalb  $\pm 2\%$  liegen. Der Reckungsgrad kann besonders vorteilhaft eingestellt werden, indem zunächst das Reckverhältnis in Längsrichtung durch Wahl des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der Lieferungshaltewalzen und der Aufnahmehaltewalze festgesetzt wird und nachfolgend Luft in die Blase gepreßt und die Blase aufgeblasen wird bis in Nähe des Endpunktes der Reckung (unmittelbar vor dem Punkt, an dem die Folie trüb zu werden beginnt) und man gegebenenfalls mit dem Blasen in Querrichtung aufhört. Dies ist eine ideale Methode zur Ausführung einer äußerst stabilen Folienreckung. Die zum Recken der Schlauchfolie benutzte Vorrichtung sollte wegen der besonderen Beziehung zwischen dem Innendruck und dem Durchmesser der Blase einen größtmöglichen Durchmesser haben, im allgemeinen größer als 50 mm und vorzugsweise größer als 100 mm sein. In Anbetracht der physikalischen Eigenschaften des herzustellenden Films sollte die Reckung zweckmäßigerweise bei einer weitgehend niedrigen Temperatur durchgeführt werden, soweit dies vom Standpunkt der Blasenstabilität aus tolerierbar ist. Für praktische Zwecke reicht es aus, den Reckungsgrad auf Basis der zu verwendenden Polymerenzusammensetzung unter angemessener Beachtung der Balance mit der Stabilität der Blase zu bestimmen (es genügt, einem möglichen Filmdurchstoß vorzubeugen). Wegen der geringen Wärmeübertragung, die das Verfahren der Erfindung auszeichnet, kann die Gesamtdicke des Films innerhalb eines breiten Bereichs frei gewählt werden, von sehr kleinen Werten von 3 bis 5 µm bis zu sehr großen Werten von 100 bis 150 µm. Diese großzügige Filmdickenwahl bei der vorliegenden Erfindung ist bisher von keinem der herkömmlichen Filme erreicht worden.

Der erfindungsgemäß erhaltene Film zeigt die oben erwähnten außergewöhnlichen Eigenschaften und nur selten und auch dann nur eine äußerst begrenzte Schwankung der Filmdicke einer Größenordnung von  $\pm 5\%$  oder sogar weniger nach dem Reckschritt. Eine mögliche Erklärung für diesen Vorteil mag sein, daß der hohe Innendruck, der auf der Blase lastet, eine starke Reckkraft auf den Film ausübt und die thermische Hysterese, die im allgemeinen im Verlaufe des Beheizens und Kühlens auftritt, merklich kleiner wird und folglich der Film eine hohe Gleichmäßigkeit und Stabilität hat. Die optischen Eigenschaften (sowohl Trübung als auch Glanz) der Schlauchfolie scheinen an sich schlechter zu sein. Sie werden jedoch merklich verbessert, nachdem die Schlauchfolie der Behandlung des erfindungsgemäßen Kaltverstreckens unterzogen worden ist. Aber auch aufgrund des mehrlagigen Aufbaus wird die Stabilität der Filmformgebung merklich verbessert gegenüber dem Einzelschicht-Film. Daher werden durch das erfindungsgemäße Verfahren gleichmäßige und hochwertige Produkte hergestellt.

Erfindungsgemäß können die den Film aufbauenden Polymerkomponenten ihre entsprechenden synergetischen Wirkungen entfalten, weil sie in Form von mehreren Schichten im Film verwendet werden. Keines der im Film verwendeten Komponentenpolymeren bringt etwa einen Nachteil derart ein, wie er häufig bei ähnlichen Situationen zu finden ist, oder verursacht einen Abbau der Festigkeit. Dieser Vorteil der Erfindung wird niemals so durch das gewöhnliche Reckverfahren erreicht, welches ein Erwärmen der Folie auf oder über ihren Schmelzpunkt erfordert. Im Falle des nach dem gewöhnlichen Reckverfahren hergestellten herkömmlichen Films muß die Recktemperatur so erhöht werden, daß die optischen Eigenschaften des Films verbessert werden. Anwendung erhöhter Recktemperaturen erschwert jedoch die Erreichung der angestrebten Orientierung und führt zum Abbau der Festigkeit des Films.

Dies gilt auch für das gewöhnliche Reckverfahren, das eine Recktemperatur von 5° bis 10°C höher oder tiefer

als der Schmelzpunkt anwendet. Bei einer solchen Recktemperatur werden die optischen Eigenschaften des erhaltenen Films weit entfernt von befriedigend, und im Falle einer Massemischung sind die Temperaturen derart, daß sie ein Verspröden der Schlauchfolie bis zu einem nicht mehr tolerierbaren Ausmaß herbeiführen. Daher erleidet der Film Durchstöße und kann in den meisten Fällen nicht mehr seine vorteilhaften Eigenschaften voll entfalten. Wie anhand einer bevorzugten Ausgestaltung dieser Erfindung noch zu zeigen ist, kann das erfindungsgemäß benötigte Kaltverstrecken bei einer sehr niedrigen Temperatur, wie z. B. bei 32°C erreicht werden. Dies ist ein unvorhersehbarer Erfolg. Er wird nicht sichtbar, wenn nicht die synergetischen, für die Erfindung bezeichnenden Wirkungen von dem gleichmäßigen plötzlichen Kühlen der mehrlagigen Schlauchfolie unter Einschuß einer speziellen Schicht aus dem kaltverstreckbaren Harz und Ausführung der für das spezielle Recken wesentlichen Bedingungen herrühren.

Im Falle eines Einzelschicht-Films, der nur aus PP gebildet wird, erreicht man ein kontinuierliches Recken nur bei einer Temperatur, die in den sehr schmalen Bereich von 140° bis 160°C fällt, und unter schwierigen und anfälligen Bedingungen. Bei einer niedrigeren Temperatur erleidet der Film Durchstöße und kann nicht fortlaufend gereckt werden. Bei einer höheren Temperatur wird ein getrübler, schwacher Film mit schlechteren Eigenschaften erhalten. Mit den herkömmlichen Filmen konnte bei Temperaturen in Nähe von 80°C absolut keine wirksame Reckung erreicht werden, ganz abgesehen von dem Recken bei der extrem niedrigen Temperatur von 32°C, bei der ein Film der Erfindung wie beschrieben gereckt werden kann. Diese außergewöhnliche Kaltverstreckbarkeit des erfindungsgemäßen Films ist in der Tat erstaunlich.

Außerdem übertreffen die Eigenschaften eines erfindungsgemäß hergestellten Films, einschließlich Festigkeit, optische Eigenschaften, Tieftemperatur-Schrumpfbarekeit, Siegeleigenschaft, Reißfestigkeit und neben anderen die Schlagzähigkeit, bei weitem diejenigen, die von dem Einzelschicht-Film gezeigt werden. Das Recken kann erfindungsgemäß bis zu einem Grade bewirkt werden, der höher ist als bei dem gewöhnlichen Reckverfahren.

Das Gleiche gilt für den erfindungsgemäßen Film, der zusätzliche Schichten aus anderen als den für die Erfindung wesentlichen Harzen enthält. Die erfindungsgemäßen Filme können bei extrem niedrigen Temperaturen biaxial verstreckt werden, welche Temperaturbedingungen deutlich von den heute allgemein anerkannten Maßgaben abweichen.

Wenn der Film einer biaxialen Reckung unterworfen wird, werden die Reckbedingungen und Filmeigenschaften für Schichten wie aus SBC, PB und I<sub>0</sub> merklich verbessert aufgrund der synergetischen Wirkungen, die durch das Wechselspiel der für die Erfindung wesentlichen Harze und anderen Harze hervorgebracht werden. Diese Schichten fungieren manchmal als Haftstoffschichten.

Wenn Rollen aus dem erfindungsgemäßen Film zur Lagerung in einen bei Raumtemperatur gehaltenen Raum gestellt werden, besteht zum Beispiel die Möglichkeit, daß die Rollen zu einem Haufen gestapelt werden, der als Folge einer Größenänderung im Film zu gleiten und herunterzufallen droht. Im Hinblick auf eine Vermeidung dieser Situation kann der verstreckte Film einer Wärmebehandlung unterzogen werden, noch während er im Band vorliegt oder nachdem er zu Rollen aufgewickelt worden ist, so daß der Film dimensionsstabil gemacht und folglich von Faktoren befreit wird, die für eine Schrumpfung bei normaler Raumtemperatur verantwortlich sind. Diese Behandlung erlaubt, wenn sie bis zu einem geeigneten Grad geführt wird, eine freie Kontrolle der erwähnten Faktoren ohne Beeinträchtigung der anderen Eigenschaften. Diese Behandlung erlaubt auch, eine bereits in einem biaxial gereckten Film fixierte Orientierung frei zur Längs- und Querrichtung hin zu verschieben.

Die Gesamtdicke des Rohfilms oder der Rohfolie kann im allgemeinen frei innerhalb des Bereichs von 20–30 µm bis 2–3 mm gewählt werden. Besonders praktisch sind Dickenbereiche von 50 bis 1000 µm.

Die Zusammensetzung und die Kombination von Schichten gemäß der Erfindung können auf uniaxial bis zu einem hohen Grad gereckte Filme angewendet werden. Sie sind gleichermaßen anwendbar für Filme mit geringer Orientierung, die durch Extrudieren der Harze, Aufblasen der extrudierten Folien und schockartiges Kühlen der aufgeblasenen Folien hergestellt werden. Da die Filme unter Verwendung der Zusammensetzungen und der Kombination der speziellen Polymeren gemäß dieser Erfindung ohne weiteres bei normaler Raumtemperatur kaltverstreckt werden, können sie vorteilhaft als Filme mit hohen Festigkeitseigenschaften benutzt werden (wie zum Beispiel mit hoher Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Schlagzähigkeit) sowie als Filme dienen, die sich durch Heißsiegeleigenschaft, Elastizitätsmodul, Oberflächeneigenschaften (Härte, Schmierfreiheit, Freiheit von übermäßigem Schlupf, frei von Frosten etc.), Wärmebeständigkeit und Barriereeigenschaft auszeichnen sollen.

Im folgenden wird der erfindungsgemäße Film und das Verfahren zur Herstellung eines solchen Films mit speziellem Bezug auf Arbeitsbeispiele der Erfindung beschrieben, ohne daß die Erfindung durch die Beispiele beschränkt werden soll. Die Beispiele erläutern jedoch bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung.

#### Beispiel 1

60 Gew.-% EVA (a<sub>1</sub>) [Vinylacetatgehalt (VAC) 10 Gew.-% = 3,5 Mol.-%, Schmelzindex (MI) 1,0, Vicat-Erweichungspunkt VSP 75°C, Kristallschmelzpunkt (MP) 95°C] und 15 Gew.-% eines Äthylen-α-Olefin-Mischpolymerisat-Elastomeren (b<sub>1</sub>) (α-Olefin ist Propylen; dieses Mischpolymerisat wurde erhalten durch statistische Copolymerisation von 18 Mol.-% Propylen und 2 Gew.-% Äthylidennorbornen) mit einem MI von 0,45, einem VSP nicht über 40°C und einer Dichte von 0,88 g/cm<sup>3</sup> wurden mit 25 Gew.-% IPP (C<sub>1</sub>) [Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) 2,0, Dichte 0,88 g/cm<sup>3</sup>; dieses IPP-Mischpolymerisat enthielt 3 Gew.-% Äthylen] mit einem VSP von 143°C und einem MP von 155°C in einem Homogenmischer gemischt, um eine Harzmischung als Harz für die SBC<sub>III</sub>-Schicht herzustellen. Ein ionisch vernetztes Harz (Ionomer) (E<sub>1</sub>; dieses Harz wurde hergestellt durch 30%ige Neutralisierung des verseiften Polymeren eines Äthylen-Mehtylmethacrylat-Mischpolymerisats in Gegenwart von Na<sup>+</sup>-Ionen, wobei der Methacrylsäuregehalt 20 Gew.-% betrug) mit einem MI von 1,0, einem VSP

von 62°C und MP von 83°C wurde für die I<sub>0</sub>-Schicht verwendet. Harzmischung und ionisch vernetztes Harz (E<sub>1</sub>) wurden jeweils bei einer Maximaltemperatur des Zylinderteils von 240°C durch die beiden Extruderwerkzeuge mit 40 mm Durchmesser und einer Schnecke mit entsprechendem L/D-Verhältnis von 33 durchmischt, um die weichgemachten Massen herzustellen, und diese Massen wurden aus zwei Sorten von Dreischicht-Ringschlitzwerkzeugen von 100 mm Durchmesser mit einem Schlitz von 2,5 mm koextrudiert. Dann wurde das extrudierte Produkt an der Stelle, die einen Abstand von etwa 10 cm vom Rand des Werkzeugs hatte, durch einen Kühlwasserring abgeschreckt, aus dem Wasser von 8°C gleichmäßig ausfloß.

Auf diese Weise wurde die rohe Schlauchfolie von 100 mm Durchmesser erhalten, die als erste Schicht (Außenschicht) die I<sub>0</sub>-Schicht, als zweite Schicht die SBC<sub>111</sub>-Schicht und als dritte Schicht die I<sub>0</sub>-Schicht mit den in Tab. I angegebenen Dicken aufwies.

Die rohe Schlauchfolie wurde zwischen zwei Paaren von Lieferungshaltewalzen und einer Zughaltewalze hindurchgeführt, die sich schneller bewegte als die Lieferungshaltewalzen. Während des Passierens dieser Walzen wurde die rohe Schlauchfolie auf eine Temperatur von 37°C durch Heißluft erwärmt und dann kontinuierlich mit Druckluft in den Folienschlauch aufgeblasen und um das 3,0fache in Längsrichtung und um das 3,5fache in Querrichtung reproduzierbar gereckt.

Kaltluft von 12°C wurde aus einer Luftringvorrichtung gegen den Film am Ende des Reckschrittes geblasen, um den Film abzukühlen. Der Film wurde durch den Luftauslaß aufgefaltet, dann von den Haltewalzen aufgenommen und in die beiden Folienblätter durch Schlitten der Filmkanten in Längsrichtung getrennt. Jeder Film wurde unter einer bestimmten Spannung aufgewickelt, wobei Filme mit vorgegebener Dicke erhalten wurden. Um den Film ohne Umstände stark zu recken, wurde eine Kontaktführung zur Konditionierung des Filmflusses benutzt mit dem Ziel, im wesentlichen eine Trennung zwischen dem Heizteil und dem Anfangsteil des Reckschrittes herbeizuführen; die Führung kam diskontinuierlich mit der Oberfläche des Rohfilms und des Reckfilms in Kontakt und entfernte in Umfangsrichtung die flüssige Masse, die von der Oberfläche mitgerissen, und die flüssige Masse aus der Oberfläche, die auf der Oberfläche des Rohfilms und gereckten Films mitlief. Während des Reckens wurde dann diese Kontaktführung auch in dem Blasteil benutzt, wodurch im wesentlichen die einzelnen temperaturkontrollierten Räume gebildet wurden. Somit wurden während des Dehnens und Reckens des Films diese temperaturkontrollierten Räume stufenweise auf der Filmoberfläche gebildet. Hierdurch wurde es möglich, durch Zonenkontrolle mit hoher Stabilität zu recken. Tab. II zeigt die charakteristischen Eigenschaften des erhaltenen Films im Vergleich mit jenen Eigenschaften der handelsgängigen drei Sorten von Schrumpffilmen.

Tabelle I

Kombination der Rohfilmdicken (µm)

	Versuch Nr.		3	4	5	6	Vergleichsbeispiel	
	1	2					1	2
Erste Schicht	50	5	15	6	20	50	—	150
Zweite Schicht	50	120	170	188	460	600	200	—
Dritte Schicht	50	5	15	6	20	50	—	—
Gesamtdicke	150	130	200	200	500	700	200	150

Tabelle II

Eigenschaften	Versuch Nr.						Vergleichs- beispiel			Vergleichsbeispiel		
	1	2	3	4	5	6	1	2	a	b	c	
Trübung (%)	0,5	0,6	0,6	0,5	0,7	0,8	1,4	0,9	1,7	2,8	2,5	
Glanz	150	165	155	160	155	150	130	153	123	105	103	
Thermische Eigenschaften												
Temperatur der 20%-Schrumpfung (°C)	52	55	53	55	54	55	60	51	58	120	100	
Maximalschrumpfung (%)	76	77	75	78	77	76	74	64	57	72	76	
Schrumpfspannung (g/mm <sup>2</sup> )	200	210	220	215	230	235	200	145	97	209	150	
Zugfestigkeit (kp/mm <sup>2</sup> )	12,0	12,5	11,5	13,5	13,0	12,5	11,5	9,5	6,0	12,0	6,9	
Zugdehnung (%)	200	250	245	235	215	240	220	180	140	110	45	
Elastizitätsmodul unter Zug (kp/mm <sup>2</sup> )	41	38	36	40	38	36	33	30	32	80	40	
Dart-Schlagzähigkeit (kg · cm)	30	29	35	37	34	35	24	14	16	8	8	
Heißsiegefestigkeit (kg/15 mm Breite)	1,1	1,8	2,2	1,9	4,1	5,5	1,1	1,5	0,5	1,9	(0,3)	
Filmdicke (µm)	15	12	19	18,5	47	67	17	22	15	15	17	

Anmerkung:

Glanz wurde gemäß ASTM 2454-65T gemessen. Heißsiegefestigkeit wurde an einer Probe gemessen, die mit dem handelsüblichen Heißsieger des Schmelzstanz-Typs verschlossen wurde.

Der Elastizitätsmodul unter Zug war der Wert, der den Modul bei 2% Dehnung in den bei 100% Dehnung änderte, und wurde gemäß ASTM D 882-67 gemessen.

Vergleichsprobe (a) ist ein PVC-Schrumpffilm des Handels.

5 Vergleichsprobe (b) ist ein PP-Schrumpffilm des Handels.

Vergleichsprobe (c) ist ein vernetzter Polyäthylenschrumpffilm des Handels (Gelgehalt 67%).

Die Versuche Nr. 1—6 wurden mit guter Stabilität ohne Beobachtung eines Einflusses der Blase verstreckt. Das Recken wurde ohne auftretende Probleme durchgeführt. Die Vergleichsproben Nr. 1 und 2 waren zu  
10 reckende Einzelschichtfilme. Beim Recken des Films verursachte die Blase in Probe Nr. 1 zweimal in 1 Stunde einen Bruch und in Probe Nr. 2 vier- bis fünfmal; die Blase schien von Einfluß zu sein und auch das Recken schien im niedrigen Reckverhältnis anzuhalten.

Die erhaltenen Filme hatten gute Eigenschaftskennzahlen und waren den Vergleichsfilmen (a), (b) und (c) überlegen.

15 Beim Vergleich der Temperatur für die 20%-Schrumpfung wies der Vergleichs-PVC-Film (a) eine niedrige Temperatur und der Vergleichs-PP-Film (b) eine hohe Temperatur von 120°C auf, während der Film der Erfindung eine Temperatur von 52—55°C sowie Eigenschaften aufwies, die denen des PVC-Films gleich oder überlegen waren und auch gegenüber dem Vergleichs-PVC-Film (a) hinsichtlich Schrumpfspannung, Zugfestigkeit, insbesondere Heißsiegelfestigkeit und Schlagzähigkeit überlegen waren.

20 Beim praktischen Test zur Abpackung von vier Gurken wurde das Umhüllen ausgeführt durch Passierenlassen des Packfilms Nr. 2 für 2 s durch einen herkömmlichen Tunnelofen, der heiße Luft von 90°C gegen die Gurken blies, wobei eine gute festsitzende Verpackung der Gurken erhalten wurde, die keinerlei Schrumpffalten aufwies und keine Herabsetzung der guten optischen Eigenschaften nach dem Schrumpfen erkennen ließ. Das Testergebnis zeigte, daß eine gute Verpackung mit einem weiteren Bereich der Heizzeit und einem weiteren  
25 Geschwindigkeitsbereich auf der Tieftemperaturseite ohne weiteres ausgeführt werden konnte.

Demgegenüber schrumpfte der handelsgängige Schrumpffilm aus Polypropylen fast nicht bei 90°C in 10 s, auf der Probe hinterblieben Schrumpffalten und eine zufriedenstellende Schrumpfung konnte nicht erreicht werden, ohne hohe Schrumpfungstemperaturen von 170°C. 5 s unter den gleichen Bedingungen anzuwenden, wie sie oben erwähnt sind. Selbst wenn die Heiztemperatur weiter erhöht und die Verweilzeit verlängert wurde, brach  
30 der Verpackungsfilm infolge von Narben und er wurde opak. Der optimale Schrumpfungstemperaturbereich des Films war sehr eng. Dem handelsgängigen Schrumpffilm aus PVC fehlte die Schrumpfung und unter den oben erwähnten Einschlagbedingungen hinterblieben Schrumpffalten. Daher wurde eine Schrumpfungstemperatur von 150°C. 5 s erforderlich. Die Schrumpfgeschwindigkeit des Films der Erfindung war besonders hoch, so daß innerhalb 1 s abgepackt werden konnte.

35 Der Schrumpffilm aus dem handelsgängigen vernetzten Polyäthylen war als Schrumpffilm nicht geeignet, da er ohne eine hohe Temperatur von 170°C nicht geschrumpft werden konnte, so daß eine gute Verpackungsausrüstung nicht zu erhalten war. Der Film war am gesiegelten Teil leicht zu brechen und außerdem starker Bruchbildung unterworfen; der gute Verpackungsbereich des Films wurde bestimmt durch die Schrumpfung, die Bindekraft, Löcher am Siegelungsteil, Bruch aus dem Luftlochteil und das Entglasungsphänomen des Films nach  
40 Abpacken.

Nach Beurteilung der guten Verpackungsausrüstung erwies sich der Film der Erfindung ebenfalls als der beste.

Um die Schrumpfungsgeschwindigkeit des Films der Erfindung zu prüfen, wurde ein erfindungsgemäßer Film und wurden Filme von Vergleichsproben (a), (b) und (c) in einen Luftofen geführt, der auf verschiedene  
45 Temperaturen eingestellt war; dann wurde die Beziehung zwischen Temperatur und Zeit beobachtet, wenn diese Filme 40% Schrumpfung erreichten. Nach diesen Testergebnissen entsprach diese Beziehung 2 s bei 90°C für den Film der Erfindung, 2 s bei 170°C für Vergleichsprobe (a), 2 s bei 200°C für Vergleichsprobe (b) und 2 s bei 180°C für Vergleichsprobe (c). Es zeigte sich, daß der erfindungsgemäße Film eine hohe Schrumpfgeschwindigkeit aufwies. Nach dem Schrumpfen wurden die Änderungen der optischen Eigenschaften für erfindungsgemäße Filme und die der Vergleichsproben geprüft. Das Testergebnis bei 40% Schrumpfung zeigte, daß die  
50 erfindungsgemäßen Filme gemäß Versuch Nr. 2 und die Vergleichsbeispiele Nr. 1, 2, (a), (b) und (c) entsprechende Trübungswerte (Haze) von 0,8, 2,8, 3,0, 1,8, 3,1 und 4,9% hatten und somit der Film der Erfindung über den besten optischen Charakter verfügte. Der Glanz dieser Filme war (mit Ausnahme von Probe -c-) entsprechend 160, 100, 128, 110 und 87. Nach dem Schrumpfen war die Herabsetzung des Glanzes gering. Die Siegelfestigkeit des Films der Erfindung war hoch, trotz des dünnen Films, und erwies sich als stärker als bei den Einzelschichtfilmen der Vergleichsproben Nr. 1 und 2. Die Siegelfestigkeit des PVC-Films der Vergleichsprobe (a) betrug nur  
55 0,5 kg/15 mm Breite. Diese Probe erzeugte Gas mit schlechtem Geruch und hinterließ dunkle Ascherückstände im Siegelungsteil beim Heißsiegeln; sie bildete eine instabile Siegelung, während bei Vergleichsprobe (c) die Heißsiegelung nicht glatt durchführbar war, wegen der hohen Vernetzung, so daß kein besonderer Schnitt erhalten wurde.

60 Die Siegelfestigkeit der Filme der Erfindung, Versuch Nr. 2, und der Vergleichsproben Nr. 1, 2, (a) und (b) bei einer Temperatur von 80°C war entsprechend 0,6, 0,12, 0,17, 0,04 und 1,1 kg/15 mm Breite (bei der praktischen Verpackung war die Siegeltemperatur höher als 80°C).

Der Film der Erfindung gemäß Versuch Nr. 3 wies einen breiteren Bereich der optimalen Verpackungstemperatur auf als derjenige der Vergleichsproben Nr. 1 und 2. Insbesondere der Film der Vergleichsprobe Nr. 2 unterlag der Entglasung, wenn er durch den Tunnelofen von 140°C 6 s geführt wurde, und verlor seine Schrumpfspannung, weshalb der Film lose wurde, während der Film der Erfindung gemäß Versuch Nr. 3 gute Wärmebeständigkeitseigenschaften hatte und die oben beschriebenen Phänomene nicht zeigte.



Im folgenden sind die Festigkeits-, Dehnungs- und Wärmeschrumpfungseigenschaften der Filme durch die Mittelwerte zwischen den Werten in Längs- und Querrichtung wiedergegeben, da diese Kenndaten des Films eine gute Ausgewogenheit zeigten.

## Beispiel 2

Ein dreilagiger Rohfilmschlauch wurde gemäß dem Verfahren des Beispiels 1 hergestellt unter Verwendung einer Mittelschicht (der zweiten Schicht) aus kristallinem PB-1 (d<sub>1</sub>) (MI 1,0, Dichte 0,905 g/cm<sup>3</sup>, Gehalt an Buten-1-Einheiten 96 Mol-%, VSP 108°C und MP 135°C) und von Innen- und Außenschichten (der ersten und dritten Schicht) aus IPP (C<sub>2</sub>) (MFR 6,0, Äthylengehalt 5 Gew.-%, Dichte 0,88 g/cm<sup>3</sup>, VSP 145°C und MP 150°C) mit dem Kompositverhältnis gemäß Tab. III.

Dieser Film wurde unter den Bedingungen des Beispiels 1 bei einer Temperatur von 30°C erwärmt und gereckt, die Ergebnisse finden sich in Tab. IV.

Tabelle III

Kombination der Rohfilmdicken (µm)

	Versuch Nr.					Vergleichsbeispiel	
	7	8	9	10	11	3	4
Erste Schicht	5	15	30	50	50	—	100
Zweite Schicht	70	170	140	100	400	200	—
Dritte Schicht	5	15	30	50	50	—	—
Gesamtdicke	80	200	200	200	500	200	100

Die Ergebnisse zeigen, daß das Verstrecken mit den Filmen der Erfindung (Versuche Nr. 7—11) glatt ausgeführt werden konnte, während der Film des Vergleichsbeispiels Nr. 4 insgesamt nicht verstreckt und aufgeblasen werden konnte und Bruchbildung hervorrief und beim Vergleichsfilmm Nr. 3 das Aufblasen bei einem Verhältnis entsprechend dem 1,9fachen in Querrichtung gestoppt wurde, da bei fortschreitender Aufblasung Bruchbildung eintrat und der Film instabil war und eine schlechte Größenbildung im Blasschritt zeigte.

Tabelle IV

Eigenschaften	Versuch Nr.					Vergleichsbeispiel	
	7	8	9	10	11	3	4
Trübung (%)	0,5	0,8	0,6	1,1	1,4	25	—
Glanz	155	150	152	140	138	30	—
<b>Thermische Eigenschaften</b>							
Temperatur der 20%-Schrumpfung (°C)	54	57	62	65	58	83	—
Maximalschrumpfung (%)	83	82	83	78	76	67	—
Schrumpfspannung (g/mm <sup>2</sup> )	240	260	350	280	260	45	—
Zugfestigkeit (kp/mm <sup>2</sup> )	12,7	14,5	16,5	13,5	12,5	4,2	—
Zugdehnung (%)	160	170	210	180	190	30	—
Elastizitätsmodul unter Zug (kp/mm <sup>2</sup> )	35	42	52	65	34	11	—
Dart-Schlagzähigkeit (kg · cm)	32	38	42	28	26	14	—
Heißsiegelfestigkeit (kg/15 mm Breite)	1,8	2,6	2,8	2,7	3,9	0,35	—
Filmdicke (µm)	7	16	18	20	46	30	—

Die Filme der Erfindung, Versuch Nr. 7—11, waren in bezug auf die optischen Eigenschaften und Festigkeit

bemerkenswert gut. Der dünne Film von Versuch Nr. 7 war weich und schwierig zu brechen, wenn man mit dem Handels-PP-Einzelfilm (b) von 15 µm Dicke vergleicht. Der Film der Erfindung besaß eine harte Oberfläche und war nur schwer zu beschädigen. Der Film von Versuch Nr. 8 zeigte eine gute Schrumpfung und gutes Verpackungsverhalten, ohne daß Schrumpffalten auf der fertigen Oberfläche unter den Verpackungsbedingungen von 100°C/2 s auftraten, wenn das Verpacken nach dem Verpackungsverfahren des Beispiels 1 ausgeführt wurde.

Die Siegfestigkeit der Filme von Versuch Nr. 7—11 bei 80°C zeigte überlegene Werte von entsprechend 1,0, 1,2, 1,5, 1,9 und 2,5 kg/15 mm Breite.

Der Rohfilm mit einer Zusammensetzung und Kombination wie in Versuch Nr. 8 wurde bei der Recktemperatur von 88°C verstreckt, konnte jedoch wegen des Brechens des Films im letzten Stadium nicht voll gereckt werden. Bei der Recktemperatur von 140°C konnte ein kleiner Aufblasgrad ausgeführt werden, und unmittelbar nach Aufblasen wurde der Film gebrochen. Dieser Film hatte gute und stabile Eigenschaften im Tieftemperaturbereich und wurde auf der Filmoberfläche weißlich, wenn die Temperatur anstieg; außerdem unterlag er einer Herabsetzung der Tieftemperaturschrumpfungseigenschaften und Filmfestigkeit. Dieses Phänomen wurde zurückgeführt auf die Abnahme der Kaltverstreckungseigenschaft des PB-1(d<sub>1</sub>)-Films und den Verlust an synergetischer Wirkung zwischen der Oberflächenschicht des Films (PP) und der Mittelschicht aus (d<sub>1</sub>).

Mit dem PP-Einzelschichtfilm des Vergleichsversuchs Nr. 4 konnte eine Tieftemperaturverstreckung nicht durchgeführt werden, da mit Beginn des Aufblasens Bruch eintrat; bei einer Temperatur von 145°C konnte der Film nur unter Schwierigkeiten im instabilen Zustand bei Einhaltung der anfälligen Balance gereckt werden. Dieser Film besaß jedoch die gleichen Charakteristika wie der handelsgängige Schrumpffilm. Wenn die Recktemperatur auf 160—170°C angehoben wurde, konnte zwar eine Reckung durchgeführt werden, der erhaltene Film wurde jedoch weißlich und hatte eine schwache Festigkeit, demgegenüber der erfindungsgemäße Film über eine gute Tieftemperatur-Schrumpfung verfügte und überhaupt keine derartigen Phänomene, wie oben erwähnt, zeigte.

Im Film des Vergleichsversuchs Nr. 3 war die PB-1-Schicht unmittelbar nach dem Recken und Abschrecken des Films für 6—7 Minuten kautschukartig und konnte relativ einfach verstreckt werden. Dieser Film wurde jedoch auf der Filmoberfläche weißlich und besaß in bezug auf Tieftemperatur-Schrumpfung, Dehnung und Festigkeit verhältnismäßig schlechte Eigenschaften. Wenn jedoch der PB-1-Film mit einer weiteren Schicht kombiniert und dann verstreckt wurde, konnte ein ausgezeichnete hochorientierter Film erhalten werden. Dies war überraschend, insbesondere auch deshalb, weil mit dieser Kombination ein hochorientierter Film aus einer Harzschicht erhalten werden konnte, die selbst nicht bei solchen niedrigen Temperaturen verstreckt werden konnte, wie sie die Erfindung anwendet zur Herstellung eines Films mit guten Festigkeitseigenschaften. Diese charakteristische Eigenschaft scheint auszubleiben, wenn die PB-1-Schicht mit anderen Harzschichten als den erfindungsgemäß eingesetzten Harzschichten kombiniert wird. Es ist notwendig, daß die PB-1-Schicht in einem Mengenanteil von mehr als 50 Gew.-% vorliegt. Bei einer Kombination beispielsweise aus 53 Gew.-% PP-Schicht, 33 Gew.-% PB-1-Schicht und 14 Gew.-% isotaktischer PP-Schicht statt der zweiten Schicht aus PB-1 gemäß Probe Nr. 9 konnte die Tieftemperaturverstreckung weniger gut oder fast nicht durchgeführt werden.

#### Beispiel 3

Eine Rohschlauchfolie wurde nach dem Verfahren des Beispiels 1 unter Verwendung eines ionisch vernetzten Harzes (Ionomer, E<sub>2</sub>) als I<sub>0</sub>-Schicht (das Harz wurde hergestellt durch 30%iges Neutralisieren eines zu 60% verseiften Polymerisats aus Äthylen/Methylmethacrylat, Gehalt an Methacrylsäureeinheiten 18 Gew.-%, MI 1,0, VSP 68°C und MP 86°C) und des EVA (a<sub>2</sub>) (VAG-Gehalt 18 Gew.-% = 6,7 Mol.-%, MI 1,0, VSP 63°C und MP 82°C) als Innen- und Außenschicht hergestellt. Die Rohschlauchfolie wies eine Kombination aus I<sub>0</sub>/EVA/I<sub>0</sub>-Schichten von 50/80/50 µm Dicke auf. Dieser Film wurde bei einer Temperatur von 45°C verstreckt. Das Verstrecken ließ sich gut ausführen. Die charakteristischen Filmeigenschaften in der in den Tab. II und IV angegebenen Reihenfolge waren 0,5%, 152, 50°C, 73%, 170 g/mm<sup>2</sup>, 10,5 kg/mm<sup>2</sup>, 240%, 22 kg/mm<sup>2</sup>, 29 kg/cm, 1,9 kg/15 mm Breite und 17 µm.

#### Beispiel 4

#### Harzsorten

SBC<sub>11</sub>:  
80 Gew.-% EVA (a<sub>1</sub>) und 20 Gew.-% thermoplastisches Äthylen-α-Olefin-Elastomer (b<sub>1</sub>)  
SBC<sub>211</sub>:  
70 Gew.-% EVA (a<sub>2</sub>) und 15 Gew.-% thermoplastisches Äthylen-α-Olefin-Elastomer (b<sub>1</sub>) und 15 Gew.-% PP (c<sub>1</sub>)  
SBC<sub>242</sub>:  
70 Gew.-% EVA (a<sub>2</sub>) und 15 Gew.-% thermoplastisches Styrol-Butadien-Blockmischpolymerisat-Elastomer (b<sub>4</sub>) und 15 Gew.-% PP (c<sub>2</sub>)  
SBC<sub>321</sub>:  
60 Gew.-% EEA (Äthylen-Äthylacrylat-Mischpolymerisat, Gehalt an Acrylsäureeinheiten 13 Gew.-%, MI 1,5, VSP 70°C, MP 89°C = a<sub>3</sub>) und 20 Gew.-% thermoplastischer Äthylen-α-Olefin-Elastomer (b<sub>2</sub>; α-Olefin ist Buten-1, der Buten-1-Gehalt ist 13 Mol.-%, das Polymerisat ist ein statistisches Polymerisat, MI 2,0, VSP 52°C, Dichte 0,88 g/cm<sup>3</sup>)  
PB-1 (d<sub>2</sub>):  
Kristallines Polybuten-1 (MI 2,0, Dichte 0,910 g/cm<sup>3</sup>, Gehalt an Buten-1-Einheiten 94 Mol.-%, dieses Polymeri-

sats ist mit Äthylen modifiziert, VSP 105°C, MP 110°C)

PB-1 (d<sub>3</sub>):

Kristallines Polybuten-1 (MI 1,0, Dichte 0,915 g/cm<sup>3</sup>, VSP 113°C, MP 120°C)

CH<sub>1</sub>:

Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisat

CH<sub>2</sub>:

Thermoplastisches Styrol-Butadien-Blockmischpolymerisat-Elastomer (b<sub>4</sub>)

Eine Rohschlauchfolie wurde unter Verwendung verschiedener Polymerisatsorten und Schichtkombinationen gemäß den in Tab. V angegebenen Bedingungen hergestellt nach dem Verfahren von Beispiel 1, wobei wahlweise und zusätzlich einer der Extruder und außerdem einer dieser Extruder von insgesamt vier Extrudern eingesetzt und wahlweise auch ein Zweisorten/Dreischicht-Werkzeug, Dreisorten/Dreischicht-Werkzeug, Dreisorten/Fünfschicht-Werkzeug und Viersorten-Fünfschicht-Werkzeug verwendet wurde.

Tabelle V

Kombination der Rohfilmdicken (µm)

	Versuch Nr. 12	13	14	15	16	17*)	18**)	
Erste Schicht	PP (c <sub>1</sub> ) 6	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PP (c <sub>1</sub> ) 5	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PP (c <sub>1</sub> ) 5	
Zweite Schicht	SBC <sub>11</sub> 188	SBC <sub>211</sub> 180	SBC <sub>321</sub> 180	PB <sub>1</sub> 40	SBC <sub>011</sub> 190	SBC <sub>111</sub> 180	SBC <sub>113</sub> 140	
Dritte Schicht	PP (c <sub>1</sub> ) 6	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PP (c <sub>1</sub> ) 10	SBC <sub>411-2</sub> 100	PP (c <sub>1</sub> ) 5	PP (c <sub>1</sub> ) 10	PB <sub>1</sub> 50	
Vierte Schicht	—	—	—	PB <sub>1</sub> 40	—	—	PP (c <sub>1</sub> ) 5	
Fünfte Schicht	—	—	—	PP (c <sub>1</sub> ) 10	—	—	—	
Gesamtdicke *)	200	200	200	200	200	200	200	

\*) Film wurde mit energiereicher Strahlung von 7 Mrad behandelt. Gelgehalt der SBC-Schicht betrug 7 Gew.-%

\*\*) Film wurde mit energiereicher Strahlung von 10 Mrad behandelt. Gelgehalt der SBC-Schicht betrug 38 Gew.-%.

Das Recken erfolgte bei Temperaturen von 35°C, 36°C und 38°C in den entsprechenden Filmen der Versuche Nr. 12 bis 14 und bei Temperaturen von 35°C, 32°C, 33°C und 35°C in den Filmen der entsprechenden Versuche Nr. 15 bis 18.

Die erhaltenen Filme besaßen gute Eigenschaften, wie die Tab. VI verdeutlicht.

Tabelle VI

Eigenschaften	Versuch Nr.						
	12	13	14	15	16	17	18
Trübungswert (%)	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,8	1,0
Thermische Eigenschaften:							
Temperatur der							
20%-Schrumpfung (°C)	58	56	60	55	58	59	57
Maximalschrumpfung (%)	75	78	76	76	75	81	82
Schrumpfspannung (g/mm <sup>2</sup> )	220	240	215	210	165	260	250
Zugfestigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	14,1	14,1	13,8	13,8	11,9	13,2	17,0
Zugdehnung (%)	170	200	165	210	200	165	150
Elastizitätsmodul	40	37	46	40	36	48	42
unter Zug (kg/mm <sup>2</sup> )							
Dart-Schlagzähigkeit (kg/cm)	32	33	35	47	34	41	49
Heißsiegelfestigkeit	2,1	2,1	2,5	2,2	2,1	2,4	2,0
(kg/15 mm Breite)							
Filmdicke (µm)	16	17	16	16	16	15	15
(1) Sorte der SBC-Schicht							
SBC <sub>411-2</sub> : 50 Gew.-% EMMA (Gehalt an Methylmethacrylat-Einheiten 17 Gew.-%, MI 1,7, VSP 73°C, MP 87°C; a <sub>4</sub> ), 30 Gew.-% Äthylen-α-Olefin-Elastomeres (b <sub>1</sub> ), 10 Gew.-% PP (c <sub>1</sub> ) und 10 Gew.-% HDPE. (Das Polymerisat ist mischpolymerisiert mit 2 Mol.-% Propylen, MI 1,0, Dichte 0,96 g/cm <sup>3</sup> , VSP 129°C, MP 123°C) (c <sub>3</sub> ).							
SBC <sub>011</sub> : 75 Gew.-% Äthylen-α-Olefin-Elastomeres (b <sub>2</sub> ) und 25 Gew.-% PP (c <sub>1</sub> ).							
SBC <sub>113</sub> : 70 Gew.-% EVA (a <sub>1</sub> ), 20 Gew.-% Äthylen-α-Olefin-Elastomeres (b <sub>1</sub> ) und 15 Gew.-% HDPE (c <sub>3</sub> ).							

## Beispiel 5

Eine Rohschlauchfolie wurde unter Verwendung verschiedener Polymerisatsorten und der Kombinationschichten gemäß den Bedingungen der Tab. VII und nach der Arbeitsweise von Beispiel 4 hergestellt.

Tabelle VII

## Kombination der Rohfilmdicken (µm)

	Versuch Nr.			
	19	20	21	22
Erste Schicht	PB-1 (d <sub>1</sub> ) 140	EVA (a <sub>1</sub> ) 20	EVA (a <sub>1</sub> ) 10	EVA (a <sub>1</sub> ) 20
Zweite Schicht	EVA (a <sub>1</sub> ) 60	PB-1 (d <sub>1</sub> ) 160	EVA (a <sub>2</sub> ) 5	PB-1 (d <sub>1</sub> ) 130
Dritte Schicht	—	EVA (a <sub>1</sub> ) 20	PB-1 (d <sub>3</sub> ) 130	Io (E <sub>2</sub> ) 50
Vierte Schicht	—	—	EVA (a <sub>2</sub> ) 5	—
Fünfte Schicht	—	—	EVA (a <sub>1</sub> ) 30	—
Gesamtdicke	200	200	180	200

Filme der Versuche Nr. 19 bis 22 wurden bei einer entsprechenden Temperatur von 35°C, 40°C, 32°C und 38°C verstreckt. Die Reckung wurde reproduzierbar ausgeführt; die charakteristischen Eigenschaften der erhaltenen Filme sind in Tab. VIII zusammengefaßt.

Tabelle X

Eigenschaften	Versuch Nr. 19	20	21	22	
Trübung (%)	2,4	0,9	0,5	1,1	5
Thermische Eigenschaften:					
Temperatur der 20%-Schrumpfung (°C)	56	58	53	55	10
Maximalschrumpfung (%)	80	83	82	78	
Schrumpfspannung (g/mm <sup>2</sup> )	200	290	320	260	
Zugfestigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	12,1	13,5	15,1	12,1	
Zugdehnung (%)	145	165	200	125	
Dart-Schlagzähigkeit (kg/cm)	27	32	45	34	15
Heißsiegelfestigkeit (kg/15 mm Breite)	2,2	2,3	2,1	2,4	
Filmdicke (µm)	18	18	15	18	

## Vergleichsbeispiel 1

Rohschlauchfolien mit den Kombinationen der Tabelle IX wurden nach dem Verfahren des oben erwähnten Beispiels extrudiert.



Tabelle IX  
Kombination der Rohfilmdicken ( $\mu\text{m}$ )

Schicht(dicke)	Vergleichsversuch Nr.															
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
Erste Schicht	a <sub>1</sub> 200	b <sub>1</sub> 100	c <sub>1</sub> 200	a <sub>1</sub> 100	Ny <sub>1</sub> 10	c <sub>1</sub> 50	a <sub>3</sub> 60	a <sub>1</sub> 80	a <sub>3</sub> 40	a <sub>1</sub> 100	PDC-1 300	PDC-1 300				
Zweite Schicht	-	-	-	b <sub>1</sub> 50	a <sub>1</sub> 130	b <sub>1</sub> 100	PDC-1 80	Io (E <sub>1</sub> ) 10	b <sub>1</sub> 10	PDC-1 50	a <sub>1</sub> 100	PP <sub>1</sub> 100				
Dritte Schicht	-	-	-	c <sub>1</sub> 100	Ny <sub>1</sub> 10	c <sub>1</sub> 50	a <sub>3</sub> 60	EVL-1 30	PET 30	a <sub>1</sub> 50						
Vierte Schicht	-	-	-	-	-	-	-	Io (E <sub>1</sub> ) 10	a <sub>3</sub> 30							
Fünfte Schicht	-	-	-	-	-	-	-	a <sub>1</sub> 70	Io (E <sub>1</sub> ) 40							
Gesamtdicke (µm)	200	100	200	200	150	200	200	200	150	200	400	400				
Recktemperatur (°C)	20-150	20-100	20-150	20-150	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	20-100	

Anmerkung:

a<sub>1</sub> war EVA (VAC-Gehalt 6 Gew.-%, 2,1 Mol.-%, MI 0,9, VSP 79°C, MP 102°C).

Im Ergebnis konnte der Film der Vergleichsprobe Nr. 5 bei einer Temperatur im Bereich von 20° bis 130°C insgesamt nicht verstreckt werden. Bei einer Recktemperatur von 20—80°C wurde der Film in gewissem Grade aufgeblasen, er unterlag jedoch Bruchbildung und fiel in seinen früheren Zustand zurück. Bei einer Recktemperatur von 140°C wurde der Film zu einer Filmdicke von 13 µm mit erheblichen Schwierigkeiten verstreckt. Dieser Film hatte eine Haze-Trübung von 6,8%, Temperatur von 120°C für die 20%-Schrumpfung, eine Schrumpfspannung von 3 g/mm<sup>2</sup>, Zugfestigkeit von 2,1 kg/mm<sup>2</sup>, Dehnung von 490% und Dart-Schlagzähigkeit von 5 kg/cm. Diese charakteristischen Eigenschaften unterschieden sich von denen, die die Erfindung hervorbringt.

Der Film des Vergleichsbeispiels Nr. 6 konnte sogar bei einer Temperatur von 100°C nicht verstreckt werden und unterlag Bruchbildung: Der Rohfilm schien sich zu spalten und weich und klebrig zu werden.

Der Film des Vergleichsbeispiels Nr. 7 konnte bei einer Temperatur von 20—130°C insgesamt nicht verstreckt werden und rief Bruchbildung hervor; bei einer Temperatur von 145°C konnte der Film nur unter Schwierigkeiten sehr instabil verstreckt werden. Der erhaltene Film hatte jedoch das gleiche Eigenschaftsspektrum wie der handelsgängige PP-Film.

Der Film des Vergleichsbeispiels Nr. 8 konnte nicht verstreckt werden und rief lediglich Bruchbildung bei einer Temperatur von 20° bis 130°C hervor; bei einer Temperatur von etwa 150°C konnte der Film zu einem instabilen Zustand verstreckt werden. Dieser Film war weißlich und brach leicht. Es wurde nur ein Film mit schlechten optischen Eigenschaften, d. h. einem Haze-Wert von 6,2%, erhalten.

Die Filme der Vergleichsbeispiele gemäß Proben Nr. 9 und 10 konnten bei einer Temperatur von 20 bis 100°C nicht verstreckt werden.

Der Film der Vergleichsprobe Nr. 11 konnte etwas aufgeblasen werden wie eine Blase, wenn Druckluft in den Rohschlauchfilm eingeblasen wurde; dies jedoch nur zu Beginn des Aufblasens, dann rief die Blase Bruchbildung hervor. Der Film konnte nicht kontinuierlich verstreckt werden. Bei einer Verstreckungstemperatur von 130°C wurde lediglich ein weißlicher und schlecht ausbalancierter Film mit großer Neigung der Dicke zu kleinen Werten erhalten. Dieser Film rief Bruch hervor.

Die Filme des Vergleichsversuchs Nr. 12 und 13 konnten bei einer Temperatur von 20 bis 100°C nicht verstreckt und riefen Bruchbildung hervor.

Der Film der Vergleichsprobe Nr. 14 wurde nach Behandlung mit energiereicher Strahlung (Elektronenstrahlung) von 5 Mrad verstreckt, jedoch ließ er sich nicht recken und führte zu Bruch. Bei Temperaturen von 140—150°C konnte dieser Film zu einem 15 µm starken Film gereckt werden. Dieser Film hatte einen Haze-Wert von 7,5%, eine Temperatur von 115°C für die 20%-Schrumpfung, eine Schrumpfspannung von 20 g/mm<sup>2</sup>, eine Zugfestigkeit von 2,8 kg/mm<sup>2</sup>, eine Dehnung von 39%, eine Dart-Schlagzähigkeit von 8 kg/cm und O<sub>2</sub>-Barriereigenschaften von 150 ccm/m<sup>2</sup> · d · atm. Diese charakteristischen Eigenschaften dieses Films waren schlechter als jene eines erfindungsgemäßen Films.

Der Film der Vergleichsprobe Nr. 15 konnte zu Beginn ein wenig wie eine Blase aufgeblasen werden, dann trat jedoch Bruch ein.

Der Film der Vergleichsprobe Nr. 16 unterlag der Bruchbildung zu Beginn der Verstreckung, so daß kein Teststück erhalten werden konnte.

Die voranstehende Beschreibung erläutert einen stark orientierten mehrlagigen Film, der mindestens eine kaltverstreckte, hochorientierte Harzschicht enthält und durch ausgezeichnete mechanische Festigkeit ausgezeichnet ist und sich hauptsächlich zur Verwendung als Verpackungsmaterial eignet. Aufgrund seines speziellen Schichtaufbaus, der in hohem Maße einer großen Vielfalt von Funktionen dienlich gemacht werden kann, eignet sich der Kompositfilm zur Herstellung von wärmeschrumpfbaren Filmen, welche hinsichtlich ihrer Transparenz und ihrer Fähigkeit zur Schrumpfung, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, ausgezeichnet sind. Die Beschreibung erläutert auch ein Verfahren zur Reckung des erwähnten mehrlagigen Gebildes aus Harzschichten bei besonders niedrigen Temperaturen mit hohen Expansionsverhältnissen, wobei entweder die Harzschichten allein oder in Verbindung mit Schichten aus anderen Harzen unter Ausnutzung der Kaltverstreckbarkeit der sich hinsichtlich ihrer mechanischen Festigkeit auszeichnenden Harzschichten gereckt werden.

#### Patentansprüche

1. Kaltverstreckter, stark orientierter, mehrlagiger Film mit einer Zugfestigkeit nicht geringer als 5,0 kp/mm<sup>2</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptkomponentenschichten dieses Films stark orientiert sind und mindestens eine Schicht enthalten, die vorwiegend ein kaltverstreckbares Harz aufweist, das aus der folgenden Gruppe der speziellen Polymerblends und Polymeren ausgewählt ist:

- [1] A+B+C
- [2] A+B
- [3] B+C
- [4] D und
- [5] E

worin

(A) mindestens ein Polymerisat des Äthylentyps aus der Gruppe der Mischpolymerisate des Äthylens mit anderen Monomeren aus der Gruppe der Vinylester, aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren und Alkylestern dieser Carbonsäuren, der von diesen Mischpolymerisaten abgeleiteten ionisch vernetzten Harze und der Polymerisate des Äthylens niedriger Dichte,

(B) ein weiches Mischpolymerisat-Elastomer mit einem Vicat-Erweichungspunkt nicht höher als 60°C,

(C) mindestens ein Polymerisat aus der Gruppe: kristallines Polypropylen, Polyäthylen hoher Dichte, kristallines Polybuten-1 und Polymethylpenten-1,

(D) ein kristallines Polybuten-1 mit einer Konzentration von 50 bis 100 Gew.-% und

(E) ein ionisch vernetztes Harz ist,

wobei der mehrlagige Film aus folgenden Schichten besteht:

(I) mindestens eine kaltverstreckbare Harzschicht aus der Gruppe der Polymerblends [1], [2] und [3] und mindestens eine kaltverstreckbare Harzschicht aus dem Polymer [4] oder mindestens eine kaltverstreckbare Harzschicht aus dem Polymer [5] die vorwiegend ein Polymer [4] oder [5] enthält, oder

(II) mindestens eine kaltverstreckbare Harzschicht (CDR) und mindestens eine Schicht (S) aus mindestens einem Polymerisat aus der folgenden Gruppe: kristallines Polypropylen, Polyäthylen, Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat, Mischpolymerisat von Äthylen und aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren und Mischpolymerisat von Äthylen und aliphatischen ungesättigten Carboxylaten.

2. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) mindestens ein Vertreter aus der Gruppe der Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate, Äthylen-Acrylat-Mischpolymerisate, Äthylen-Acrylsäure-Mischpolymerisate, Äthylen-Methacrylat-Mischpolymerisate und Äthylen-Methacrylsäure-Mischpolymerisate ist.

3. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) ein ionisch vernetztes Harz ist und ein Mischpolymerisat von Äthylen und aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren darstellt, wobei die Carboxylgruppen dieses Mischpolymerisats mindestens teilweise mit Metall ionisiert sind, und daß dieses ionisch vernetzte Harz durch mindestens partielle Verseifung eines aliphatischen ungesättigten Alkylcarboxylats und folgende mindestens teilweise ionische Bindung des Verseifungsproduktes mit Metall erhalten wurde.

4. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) ein Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisat ist, das 1 bis 13 Mol.-% Vinylacetatgruppen und einen Schmelzindex im Bereich von 0,2 bis 10 aufweist.

5. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (B) ein Mischpolymerisat-Elastomer ist, das 90 bis 20 Mol.-% Äthylen enthält.

6. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (B) ein weiches Mischpolymerisat aus Äthylen und mindestens einem Vertreter aus der Gruppe der  $\alpha$ -Olefine mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und einen Vicat-Erweichungspunkt nicht über 50°C und einen Kristallisationsgrad nicht über 30% aufweist.

7. Mehrlagiger Film nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (B) ein statistisches Mischpolymerisat ist, dessen  $\alpha$ -Olefinkomponente ein Vertreter aus der aus Propylen und Buten-1 bestehenden Gruppe ist.

8. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat-Elastomer des Polymeren (B) ein Mischpolymerisat des Äthylens mit einem  $\alpha$ -Olefin und einer kleinen Menge eines Polyens ist.

9. Mehrlagiger Film nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischpolymerisat-Elastomer ein Mischpolymerisat ist, das nicht mehr als 5 Mol.-% eines nichtkonjugierten Diens aus der Gruppe der Polyene und der Hexadien-, Pentadien- und Norbornenderivate enthält.

10. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (C) ein starres Polymerisat mit einem Vicat-Erweichungspunkt nicht unter 100°C ist.

11. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (C) ein kristallines Polypropylen ist, das 0 bis 7 Mol.-% Äthylen oder eines anderen  $\alpha$ -Olefins als modifizierendes Monomer enthält.

12. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kaltverstreckbare Harz des speziellen Polymeren [1] eine Zusammensetzung aufweist, die der Beziehung  $0,90 \geq B/(A+B) \geq 0,05$  und  $2,0 \geq C/(A+B) \geq 0,05$  genügt, das des speziellen Polymeren [2] eine der Beziehung  $0,90 \geq B/(A+B) \geq 0,05$  genügende Zusammensetzung aufweist und das des speziellen Polymeren [3] eine Zusammensetzung aufweist, die der Beziehung  $0,90 \geq B/(B+C) \geq 0,30$  genügt.

13. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das spezielle Polymere [4] vorhanden ist und ein Polymerisat ist, das nicht weniger als 85 Mol.-% einer Buten-1-Komponente enthält und einen Schmelzindex im Bereich von 0,1 bis 20 aufweist.

14. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vorwiegend aus dem speziellen Polymeren [5] gebildete Schicht 50 bis 100 Gew.-% eines ionisch vernetzten Harzes enthält, das ein Mischpolymerisat aus Äthylen und aliphatischer ungesättigter Carbonsäure ist, wobei die Carboxylgruppen dieses Mischpolymerisats zumindest teilweise mit Metall ionisiert sind, und daß dieses ionisch vernetzte Harz durch mindestens partielle Verseifung eines aliphatischen ungesättigten Alkylcarboxylats und folgende mindestens teilweise ionische Bindung des Verseifungsproduktes mit Metall erhalten wurde.

15. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus den Polymerblends der Gruppe der speziellen Polymerblends [1], [2] und [3] gebildete Schicht mindestens 50 Gew.-% der Polymerblends enthält.

16. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem kaltverstreckbaren Harz der Gruppe der speziellen Polymeren und Polymerblends [1] bis einschließlich [5] gebildete Schicht eine Stärke aufweist, die mindestens 20% der Gesamtfilmstärke erreicht.

17. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kaltverstreckbare Harz aus der Gruppe der speziellen Polymeren und Polymerblends [1], [2], [3] und [5] mit energiereicher Strahlung bis zu einem Grade so behandelt worden ist, daß es 0 bis 50 Gew.-% eines in siedendem Xylol unlöslichen Gels

enthält und einen Schmelzindex nicht über 0,5 aufweist.

18. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponentenschichten des Films mit Ausnahme der das kaltverstreckbare Harz enthaltenden Schicht als Haftschicht AD mindestens eine Schicht enthalten, die aus einem Vertreter der folgenden Gruppe gebildet wird: Äthylen-Vinylacetat-Mischpolymerisate, Äthylen- $\alpha$ -Olefin-Mischpolymerisat-Elastomere, Mischpolymerisate von Äthylen und aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren und Derivaten derselben und blockmischpolymerisierte Elastomere von Styrol und Monomeren des konjugierten Dien-Typs.

19. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das kaltverstreckbare Harz des speziellen Polymeren [4] enthaltende Schicht mindestens auf einer ihrer Oberflächen eine Beschichtung aufweist, die vorwiegend aus kristallinem Polypropylen gebildet wird.

20. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Film aus mindestens drei Schichten zusammengesetzt ist, einschließlich einer als Zwischenschicht dienenden, das kaltverstreckbare Harz des speziellen Polymeren [4] enthaltenden Schicht.

21. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film aus mindestens drei Schichten zusammengesetzt ist, einschließlich mindestens einer Innenschicht, die aus speziellen Polymerblends, ausgewählt aus der Gruppe [1], [2] und [3], gebildet wird, und mindestens einer Außenschicht, die aus dem ionisch vernetzten Polymeren [5] gebildet wird.

22. Mehrlagiger Film nach den Ansprüchen 1, 3 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht des ionisch vernetzten Polymeren aus einem Gemisch gebildet wird, das 5 bis 50 Gew.-% Nylon enthält.

23. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film eine Zugfestigkeit nicht geringer als 7 kg/mm<sup>2</sup> und eine Dehnung nicht kleiner als 100% aufweist.

24. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film einen Trübungswert nicht über 4,0% aufweist.

25. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film eine Wärmeschrumpfspannung nicht geringer als 50 g/mm<sup>2</sup> aufweist.

26. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film einen Schrumpfungsgradienten nicht über 2,0 besitzt.

27. Mehrlagiger Film nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur für die Wärmeschrumpfung von 20% nicht über 85°C liegt.

28. Verfahren zur Herstellung des mehrlagigen Films nach einem der Ansprüche 1—27, dadurch gekennzeichnet, daß ein kaltverstreckbares Harz zu einer schmelzflüssigen Folie oder einem schmelzflüssigen Film extrudiert wird, diese(r) zur Verfestigung abgeschreckt wird, eine mehrlagige Rohfolie oder ein mehrlagiger Rohfilm mit mindestens einer Schicht aus kaltverstreckbarem Harz hergestellt wird, die mehrlagige Rohfolie oder der mehrlagige Rohfilm bei einer Temperatur im Bereich von 20° bis 80°C bis zu einem Flächenstreckverhältnis im Bereich des 3- bis 30fachen der ursprünglichen Abmessung kaltverstreckt wird und hierdurch alle Komponentenschichten der Folie bzw. des Films in hohem Maße verstreckt und die Hauptkomponentenschichten der Folie bzw. des Films zu einem hohen Grade orientiert werden.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrlagige Rohfolie oder der mehrlagige Rohfilm bei einer Temperatur verstreckt wird, die die Vicat-Erweichungspunkte der speziellen Polymeren [1], [2], [3] und [5] nicht überschreitet.

30. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrlagige Rohfolie oder der mehrlagige Rohfilm mit einer energiereichen Elektronenstrahlung von 1 bis 10 Mrad (10 bis 100 kJ/kg) behandelt wird.

31. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Endteil der Reckzone um mindestens 5°C niedriger liegt als die Temperatur im Anfangsteil der Zone.

32. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zwecke der Einstellung einer geeigneten Temperaturverteilung innerhalb der gesamten Reckzone Kontaktführungen vorgesehen sind und das Recken so ausgeführt wird, daß währenddessen die von der Oberfläche der in Bewegung befindlichen Folie bzw. des Films mitgerissene flüssige Masse und die fließfähige Masse (schmelzflüssiger Film) auf der Oberfläche der Folie bzw. des Films in Umfangsrichtung mit den diskontinuierlichen Kontaktführungen entfernt wird.

33. Verfahren nach Anspruch 28, 31 oder 32 dadurch gekennzeichnet, daß das Verstrecken der mehrlagigen Folie oder des Films durchgeführt wird, während die flüssige Masse, die von der Oberfläche des in Bewegung befindlichen Films mitgerissen wird, und die flüssige Masse (schmelzflüssiger Film) auf der Oberfläche der Folie oder des Films in Umfangsrichtung mit einer diskontinuierlichen Kontaktführung so entfernt werden, daß im wesentlichen der Anfangsteil der Reckzone und die Heizzone voneinander getrennt sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —



FIG. 1

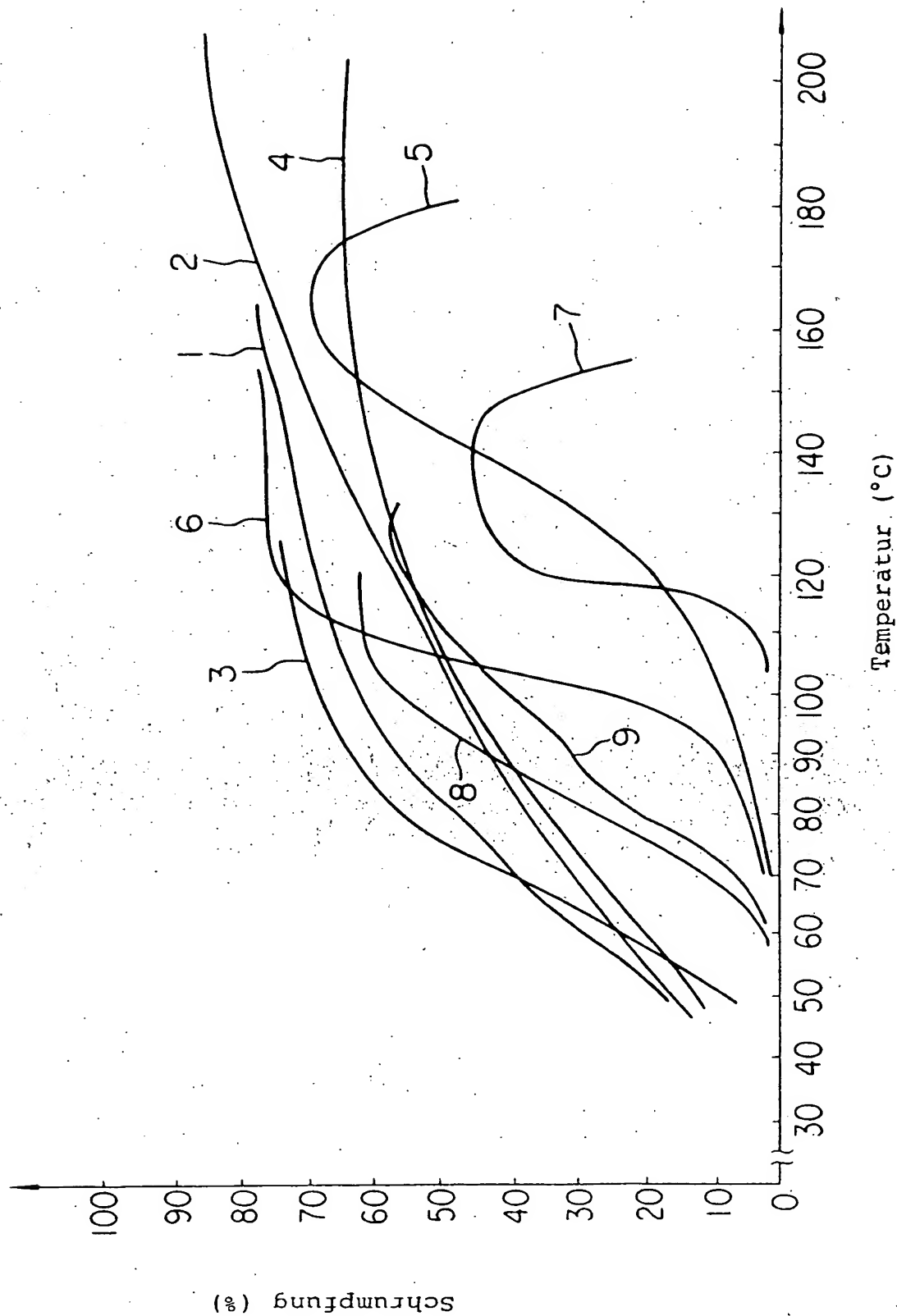


FIG. 2

